



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

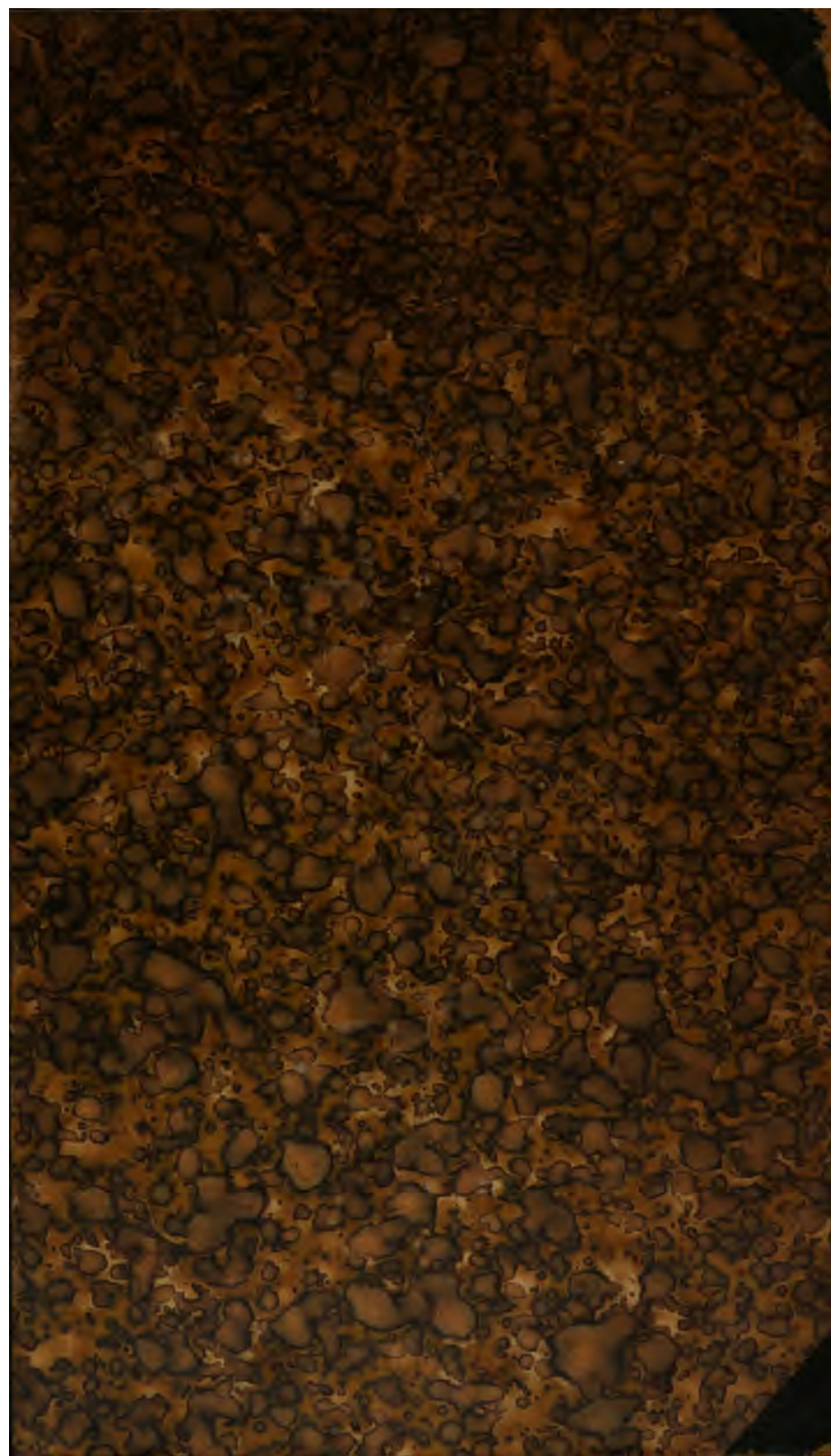
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

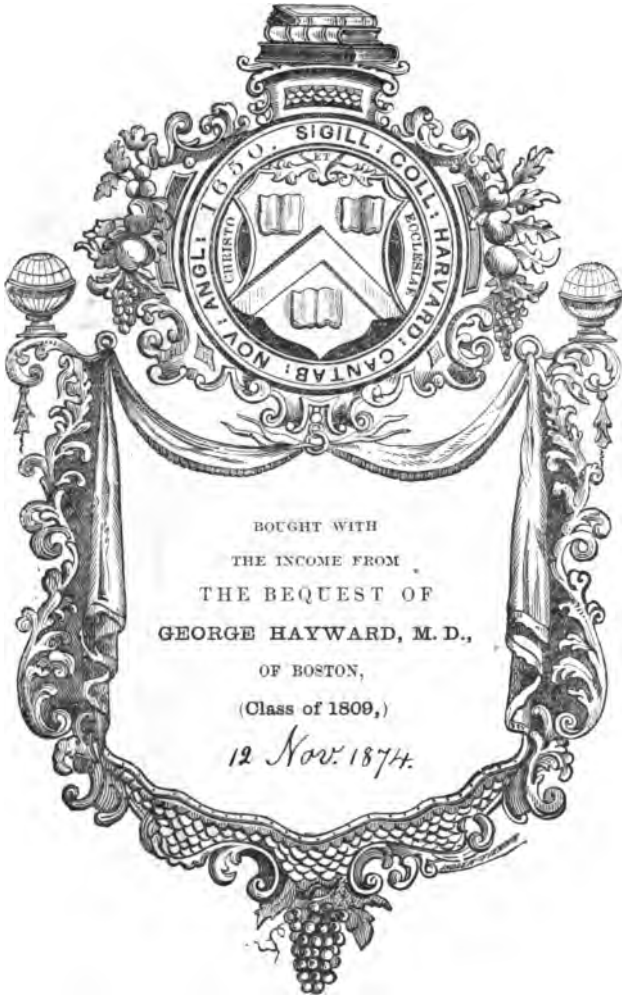
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

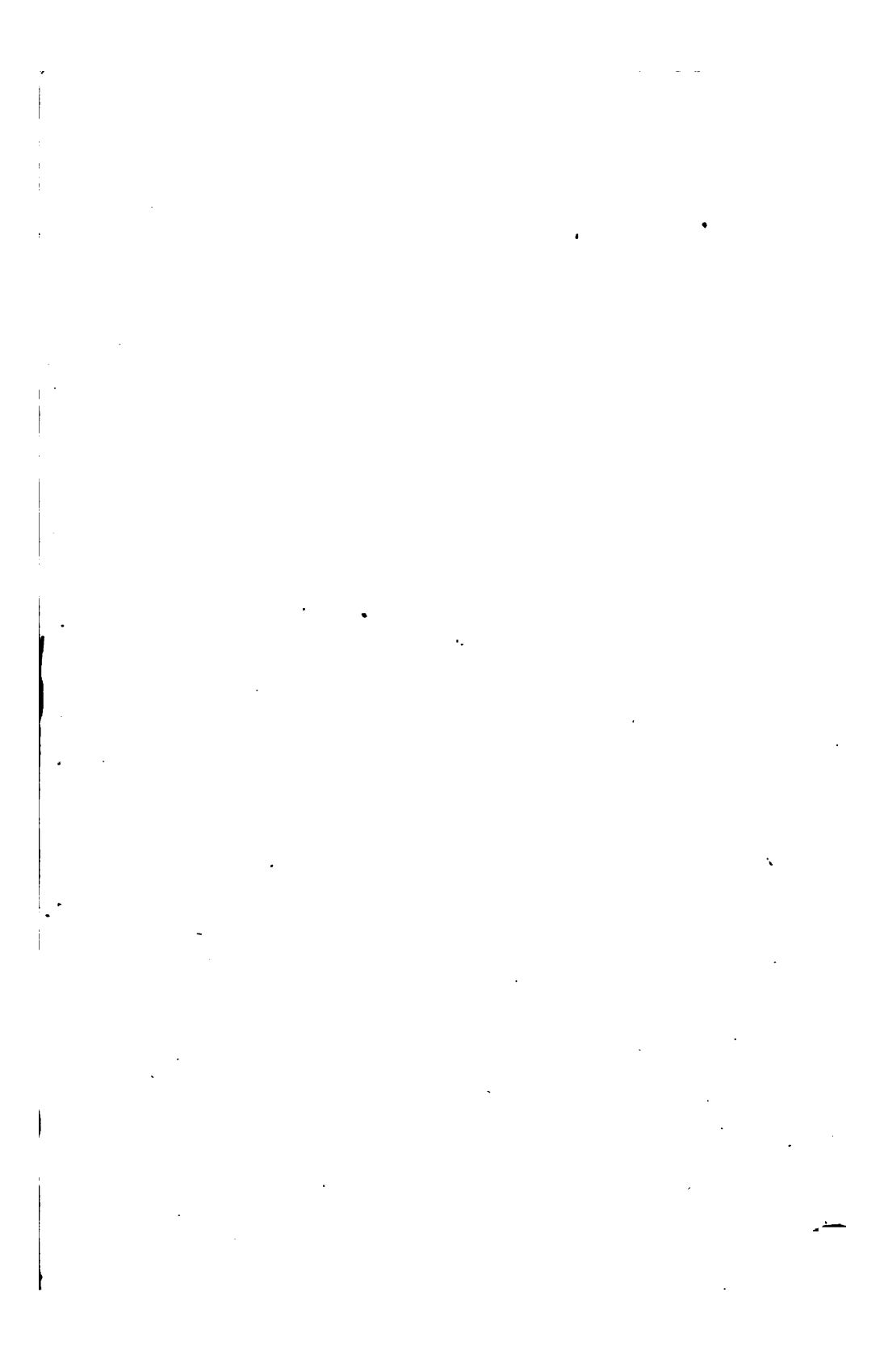


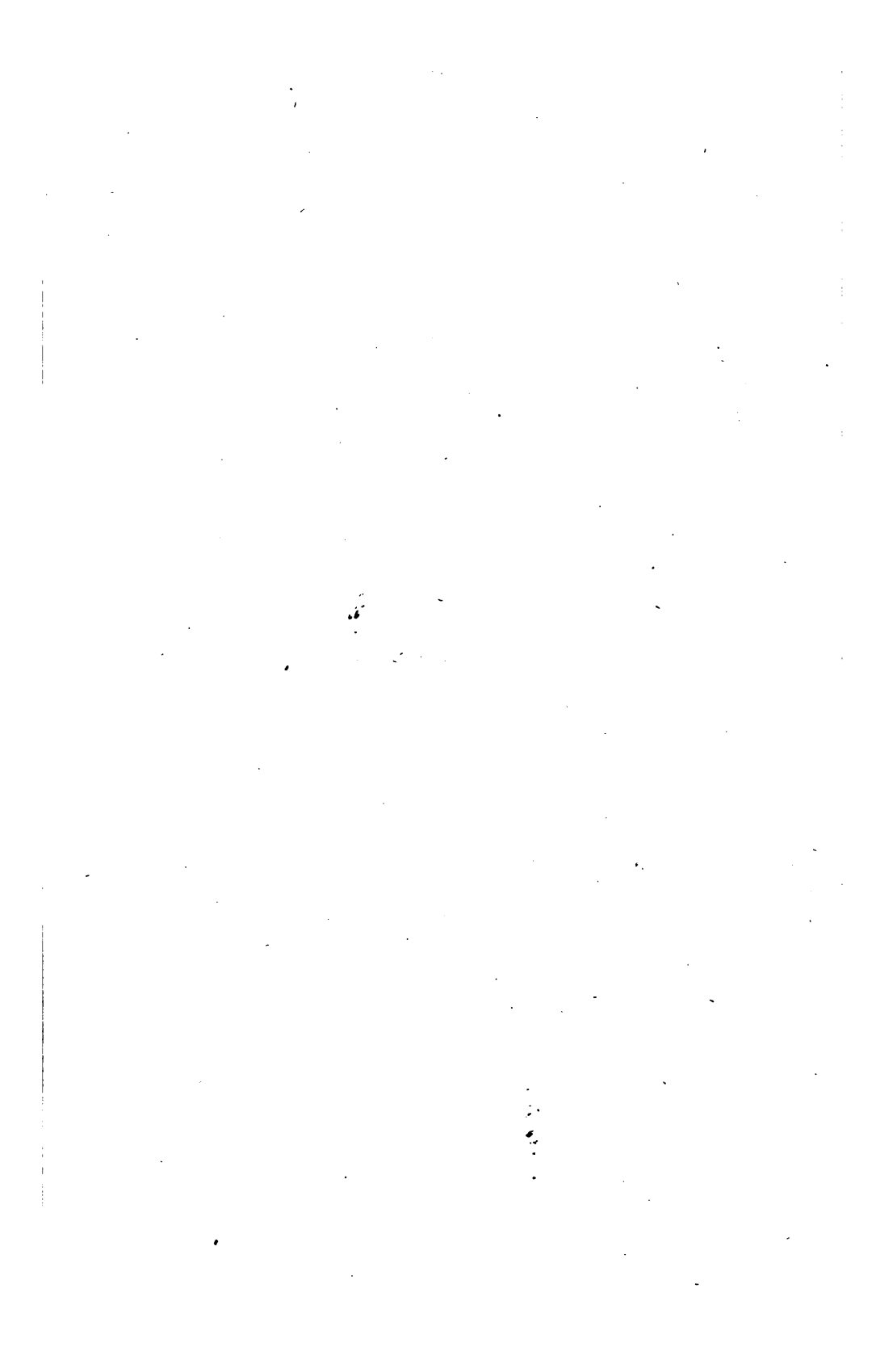
34.168

Chem 3022.1.3



SCIENCE CENTER LIBRARY





Grundriss der Chemie

gemäss

den neueren Ansichten.

Von

Carl F. Rammelsberg
C. F. Rammelsberg,

Dr. und Professor an der Universität und der Gewerbeakademie zu Berlin.

~~~~~  
**Der unorganischen Chemie dritte Auflage.**  
~~~~~

6'
Berlin, 1873.

C. G. Lüderitz'sche Verlagsbuchhandlung.

Carl Habel.

33. Wilhelm-Strasse 33.

2.89

1874, Nov. 12.
Hayward Fund.

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen wird vorbehalten.

Vorwort zur ersten und zweiten Auflage.

Auf dem Gebiet der organischen Chemie hat sich in der Neuzeit allmählig eine Reform der älteren Ansichten vollzogen, deren allgemeine Grundlagen das Gesamtgebiet der Wissenschaft umfassen. Wer mit dem Verfasser die Ueberzeugung theilt, dass in den modernen Anschauungen der Thatsachen ein wesentlicher Fortschritt enthalten ist, muss bedauern, dass es für den Anfänger keinen Leitfaden giebt, der die Elemente der unorganischen Chemie im Sinne jener neueren Ansichten enthält. Der vorliegende Grundriss versucht, diesem Mangel abzuhelpfen, ohne sonst ein Verdienst zu beanspruchen. Ein Anhang stellt die Gesetze, Theorieen und Ansichten der heutigen Chemie zusammen, insoweit sie für das unorganische Gebiet in Betracht kommen.

Berlin, im September 1866.

C. R.

Vorwort zur dritten Auflage.

Durch Aufnahme einer kurzen Uebersicht der organischen Verbindungen, wie sie für den ersten Unterricht in diesem Theil der Wissenschaft passend erscheint, hat der Verfasser die vorliegende neue Auflage zu einem „Grundriss der Chemie“ umgestaltet, und glaubt dadurch ihren Werth für Lehr- und Lernzwecke wesentlich erhöht zu haben.

Berlin, im September 1872.

C. R.

Chem 3022.1.3

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Wasserstoff	32
Chlor	33
Brom	36
Jod	37
Fluor	39
Sauerstoff	41
Schwefel	58
Selen. Tellur	72
Stickstoff	72
Phosphor	85
Arsen	95
Antimon	99
Wismuth	104
Kohlenstoff	106
Bor	121
Silicium	123
Zirkonium	127
Thorium	127
Titan	128
Zinn	129
Tantal. Niob	134
Chrom	134
Vanadin	140
Molybdän	141
Wolfram	142
Platin	145
Platinmetalle	148
Gold	150
Silber	153
Quecksilber	159
Kupfer	164
Blei	170
Thallium	174
Indium	175

	Seite
Kadmium	175
Zink	177
Eisen	179
Mangan	188
Kobalt	194
Nickel	197
Uran	199
Aluminium	201
Beryllium	205
Cer. Lanthan. Didym	206
Yttrium. Erbium	206
Magnesium	207
Calcium	209
Strontium	213
Baryum	214
Lithium	216
Natrium	217
Kalium	222
Rubidium. Cäsium	227
Ammonium	228
Organische Verbindungen	234
Cyanverbindungen	244
Alkohole und Säuren	253
Aromatische Verbindungen	304
Harze	321
Ammoniakderivate	322
Harnsäuregruppe	339
Farbstoffe	341
Glykoside	343
Kohlenhydrate	345
Proteinstoffe	351
Gallenstoffe	353
Chemische Gesetze und Theorien	356

Einleitung.

§. 1.

Chemie ist die Wissenschaft von den verschiedenen Arten der Materie auf der Erde; eine chemische Erscheinung ist eine solche, bei welcher die materielle Verschiedenheit der Körper hervortritt. Die Körper, aus welchen auf irgend eine Art wenigstens zwei materiell verschiedene Stoffe erhalten werden können, heissen zusammengesetzte Körper, chemische Verbindungen; der Akt ihrer Trennung heisst chemische Zersetzung; diejenigen, welche aus solchen Zersetzungen hervorgehen, auf keine Art in materiell verschiedene Körper zerlegt werden können, heissen einfache Körper, Elemente. Die Zahl der Elemente ändert sich je nach dem Stand der Wissenschaft, und beträgt jetzt 63.

Gegenstand der Chemie ist die Kenntniss der Elemente und der Verbindungen, d. h. ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche unter sich in enger Verbindung stehen.

Die physikalischen Eigenschaften betreffen den Aggregatzustand, die Dichte, das optische, thermische, elektrische, magnetische Verhalten etc. Die chemischen Eigenschaften eines Körpers drücken sich in seinem Verhalten zu anderen, in seiner Bildung und Zersetzung aus.

§. 2.

Physikalische Eigenschaften.

Aggregatzustand. Viele Körper kennen wir gasförmig, flüssig und fest (Wasser, Schwefel, Quecksilber, Kohlensäure);

viele nur gasförmig und flüssig (Alkohol, Schwefelkohlenstoff); viele nur flüssig und fest (viele Metalle), manche nur gasförmig (permanente Gase: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd). Diese Kenntniss hängt von unseren Hilfsmitteln ab. Ein fester Körper, welcher durch Wärme flüssig wird, heisst schmelzbar; die Temperatur, bei welcher dies geschieht, der Schmelzpunkt, ist bei den einzelnen sehr verschieden. Ein fester, oder flüssiger Körper, welcher durch Wärme gasförmig wird, heisst flüchtig; die Temperatur, bei welcher dies geschieht, heisst bei flüssigen Körpern*) der Siedepunkt, und ist bei den einzelnen sehr verschieden. Viele Verbindungen zersetzen sich aber durch Erhitzen.

Wenn ein fester Körper flüssig, ein fester oder flüssiger gasförmig wird, so wird Wärme latent; im umgekehrten Fall wird Wärme frei.

Gasförmige Körper. Der Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen ist nur ein relativer; Dämpfe nennt man die leichter condensirbaren (coërciblen) Gase; für chemische Betrachtungen sind sie gleich. Expansivkraft (Spannung, Tension) der Gase heisst der Druck, welchen sie ausüben. Ihr Volum steht im umgekehrten Verhältniss zur Dichte und zum Druck (Mariottesches Gesetz). Ihre Ausdehnung durch die Wärme ist bei allen gleich gross. Diese Eigenschaften sind für den Chemiker sehr wichtig.

Flüssige Körper. Viele gasförmige und feste Körper werden in Berührung mit flüssigen (z. B. Wasser) gleichfalls flüssig; diese Erscheinung heisst Lösung oder Auflösung. Die Löslichkeit gasförmiger Körper in flüssigen nimmt mit steigender Temperatur ab, die der festen (z. B. der Salze) in der Regel zu.

Feste Körper. Die Masse der festen Körper ist entweder amorph, d. h. ohne regelrechte Anordnung der kleinsten Theilchen, ohne bestimmte äussere und innere Form, oder krystallisirt. Ein krystallisirter Körper hat eine von seinen übrigen Eigenschaften abhängige bestimmte äussere Form (Krystallform) und innere Struktur (Spaltbarkeit). Viele

*) Einige feste Körper gehen unter gewöhnlichem Druck sogleich in den Gaszustand über (Arsen, Quecksilberchlorür, Chlorammonium).

Körper kennt man nur amorph (Eiweisskörper, Gummi, Stärke), viele nur krystallisirt, viele in beiden Zuständen, womit alsdann wesentliche Unterschiede in den übrigen physikalischen Eigenschaften, selbst im chemischen Verhalten verbunden sind.

Krystallform. Jeder nicht amorphe Körper hat eine bestimmte Krystallform; ein krystallisirter Körper ist stets ein eigenthümlicher; schon deshalb ist die Kenntniss der Krystallform sehr wichtig.

Ein Krystall wird von ebenen Flächen begrenzt, welche sich in Kanten und Ecken schneiden. Sind diese Flächen sämmtlich physikalisch gleichartig, so heisst der Krystall eine einfache Form; sind sie physikalisch verschieden, so heisst er eine Combination von zwei oder mehr einfachen Formen. Jeder Fläche entspricht am Krystall eine parallele; beide können in beliebigem Abstände von einander liegen, und werden immer nur als eine betrachtet. Eine Zone ist der Inbegriff aller Flächen eines Krystalls, welche sich in parallelen Kanten schneiden.

Eine einfache Form aus drei Flächen (mit den parallelen sechs), welche sich in einem Punkte (Ecke) schneiden, heisst ein Hexaid. Es hat drei Zonen (Kantenrichtungen). Eine einfache Form aus vier Flächen (mit den parallelen acht), welche sich in einem Punkt schneiden, heisst ein Oktaid. Es hat sechs Zonen.

Die Lage (Neigung) der Flächen gegen einander ist bei den Krystallen eines Körpers unveränderlich; die Gestalt der Flächen ist veränderlich, unwesentlich, durch den veränderlichen Abstand der Parallelfächen bedingt. Die natürlichen und künstlichen Krystalle sind unsymmetrisch; sie werden für die wissenschaftliche Betrachtung auf ideale symmetrische Formen zurückgeführt.

Die Gruppierung der zahlreichen Krystallformen ist durch das Gesetz der Symmetrie gegeben. An jedem Krystall sind je zwei einander gegenüberliegende Stellen gleich gebildet, d. h. die dort auftretenden Flächen und Kanten sind gleichartig. Denkt man sich den Krystall symmetrisch, d. h. die Flächen der einfachen Form, aus welcher er besteht, oder der verschiedenen einfachen Formen, die an ihm eine Combination bilden, von einem idealen Mittelpunkte gleich weit entfernt,

und zieht man in Gedanken eine Linie, welche die beiden entgegengesetzten Symmetriepunkte verbindet und durch den Mittelpunkt geht, so ist dies eine Axe (Linie gleicher Symmetrie).

Alle Krystalle, deren Symmetriepunkte so zahlreich sind, dass sich drei rechtwinklige und gleiche (gleichwerthige) Axen denken lassen, bilden das reguläre System. Ist eine Axe verschieden von den beiden anderen, so gehört der Krystall zum viergliedrigen System; sind alle drei Axen verschiedenwerthig, so entsteht das zweigliedrige System. Sind die Axen nicht mehr durchgängig senkrecht auf einander, so sind sie auch immer ungleich (verschiedenwerthig); stehen zwei von ihnen senkrecht, die dritte senkrecht zur einen, schief zur anderen, so gehören die betreffenden Formen zum zwei- und eingliedrigen System; stehen alle drei Axen schief, so heisst das System das eingliedrige. Endlich giebt es Krystalle, deren Symmetrieverhältnisse die Annahme von vier Axen erlauben, von denen drei gleichwerthige in einer Ebene liegen und sich unter 60° schneiden, während die vierte verschiedene senkrecht auf jenen steht; dieses System heisst das sechsgliedrige (rhomboedrische).

Die äusseren Symmetrieverhältnisse der Krystalle wiederholen sich in ihrer inneren Struktur, was die Zahl, Lage und den physikalischen Werth ihrer Spaltungsrichtungen betrifft. Sie stehen ferner mit dem optischen Verhalten in genauer Verbindng.

Die Axen und die durch sie gebildeten Ebenen (Axen- oder Coordinatenebenen) gewähren ein Mittel, die Lage jeder einzelnen Fläche eines Krystalls für sich und gegen die übrigen zu bestimmen. Diese Lage gegen die Axen bestimmt das Zeichen jeder Fläche. Alle Flächen der Krystalle eines und desselben Körpers, auf die Axen ihres Systems bezogen, schneiden dieselben in rationalen (und meist einfachen) Verhältnissen. Alle von solchen Flächen gebildeten Formen machen die Krystallreihe des Körpers aus.

Heteromorphie. Sehr viele Körper haben, so weit man sie kennt, nur eine Krystallreihe; nicht wenige aber haben deren zwei oder mehre, d. h. sie krystallisiren in zwei oder mehrern Formen, deren Flächen entweder einem ver-

schiedenen Symmetriegesetz (Krystallsystem) angehören oder, wenn dies dasselbe ist, in den Axenverhältnissen irrational sind. Solche Körper heissen heteromorph (dimorph, trimorph etc.). Ein heteromorpher Körper ist natürlich in seinen verschiedenen Formen physikalisch verschieden (in Farbe, Härte, Dichte, optischem Verhalten etc.).

Isomorphie. Zwei oder mehrere chemisch (materiell) verschiedene Körper, einfache wie Verbindungen, können gleiche Krystallformen haben. Solche Körper heissen isomorph. In vielen Fällen sind isomorphe Verbindungen zugleich analog zusammengesetzt, in anderen sind sie nur von ähnlicher, in anderen von ganz verschiedener Zusammensetzung. In keinem Fall ist die chemische Natur der Grund oder die Ursache der Isomorphie. Isomorphe Körper von analoger oder ähnlicher Zusammensetzung haben die Eigenschaft, dass ihre Moleküle zusammen krystallisiren; diese Complexe heissen isomorphe Mischungen.

Optische Eigenschaften. Die amorphen und die regulär krystallisirten Körper sind einfach lichtbrechend, alle übrigen doppelbrechend. Die viergliedrigen und sechsgliedrigen sind optisch einaxig, d. h. die einzelne Krystallaxe (die von den übrigen verschiedene) ist zugleich die optische Axe oder diejenige Richtung, in welcher das Licht ungebrochen hindurchgeht. Die übrigen Krystalle sind optisch zweiaxig, d. h. sie haben zwei solcher Richtungen, welche zu den Krystallaxen gleichfalls in Beziehung stehen.

Volumgewicht. Das Verhältniss des Gewichts eines Körpers, oder seiner Masse, zu seinem Volum heisst Volumgewicht, V. G. (specifisches Gewicht). Die Volumgewichte sind die Gewichte gleicher Volume. Will man sie durch bestimmte Zahlen ausdrücken, so muss man das Gewicht eines Volums eines Körpers zur Einheit wählen.

Für die Gase ist der Wasserstoff, das leichteste Gas, die Einheit. Für flüssige und feste Körper wählt man das Wasser.

Thermische Eigenschaften. Alle Gase haben einen gleichen Ausdehnungscoefficienten. Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper bedürfen zu ihrer Erwärmung um dieselbe Grösse sehr verschiedener Wärmemengen: sie haben

eine verschiedene Wärmecapacität. Setzt man die des Wassers = 1, so heißt die der übrigen ihre spezifische Wärme. Dieselbe steht mit der chemischen Natur in einem bestimmten Zusammenhang.

Elektrolyse. Der elektrische Strom zersetzt unter günstigen Bedingungen jede chemische Verbindung, wobei die Bestandtheile derselben an den beiden Stellen, an welchen der Strom in den Körper eintritt (an den Polen), getrennt auftreten. Man nennt den am positiven Pol erscheinenden den elektronegativen, den am negativen Pol auftretenden den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung.

§. 3.

Chemische Eigenschaften.

Die in Folge der Berührung chemisch verschiedener Körper eintretenden Veränderungen bestehen entweder in einer direkten Vereinigung (z. B. zwei Elemente) oder, was bei weitem am häufigsten eintritt, wenn ein einfacher Körper auf eine Verbindung, oder zwei Verbindungen auf einander wirken, in einem gegenseitigen Austausch gewisser Bestandtheile (Wechselzersetzung), bei welchem also Zersetzung und Verbindung gleichzeitig stattfinden. Jeder Vorgang dieser Art heißt ein chemischer Process. Sehr häufig ist er von einer Wärmeentwicklung, welche sich bis zum Erglühen der Körper steigern kann, begleitet; in solchem Fall heisst er Verbrennung.

Die chemische Wirkung der Körper auf einander erfolgt oft schon bei blosser Berührung (besonders flüssiger oder gasförmiger Körper), oft erst in höherer Temperatur (beim Erhitzen), zuweilen durch die Einwirkung des Lichts. Berührung, Wärme (elektrische Funken), Licht sind also ebenso wohl die Ursache von chemischen Zersetzungen als von Verbindungen.

Die Ursache der Bildung und des Bestehens chemischer Verbindungen nennt man chemische Verwandtschaft (Affinität).

1. Gesetz der bestimmten Verbindungsverhältnisse (der chemischen Proportionen). Das Hauptkennzeichen einer chemischen Verbindung ist ihre unveränderliche Zusammensetzung. Wie eine Verbindung auch entstehen mag, immer

ist das Gewichtsverhältniss ihrer Bestandtheile das nämliche. Das Wasser enthält gegen 1 Gewichtstheil Wasserstoff immer genau 8 Th. Sauerstoff; das Kochsalz besteht unveränderlich aus 1 Th. Natrium und 1,5435 Th. Chlor.

Wenn ein Körper, wie Chlor, sich mit anderen Körpern verbindet, wie z. B. mit Wasserstoff, Kalium, Natrium, Calcium, Blei, Silber, so sind die Mengen der letzteren ganz verschieden, die auf eine und dieselbe Menge von jenem kommen. Dasselbe ist der Fall, wenn ein anderer Körper, wie Brom, oder Jod, oder Sauerstoff, oder Schwefel sich mit den genannten Körpern verbindet. Die Erfahrung hat folgende Verbindungsverhältnisse ergeben:

	100 Th. Chlor	100 Th. Brom	100 Th. Jod	100 Th. Sauerstoff	100 Th. Schwefel
	verbinden sich mit				
Wasserstoff	2,817	1,23	0,787	12,5	6,25
Kalium	109,9	48,75	30,71	487,5	243,75
Natrium	64,79	28,75	18,11	287,5	143,75
Calcium	56,34	25,0	15,75	250,0	125,0
Eisen	78,9	35,0	22,0	350,0	175,0
Kupfer	89,3	39,6	25,0	396,25	198,12
Quecksilber	281,7	125,0	78,75	1250,0	625,0
Blei	291,5	129,37	81,5	1293,7	646,85
Silber	304,2	135,0	85,0	1350,0	675,0

Die Zahlen der einen Reihe sind genau proportional denen der anderen Reihen. z. B. die Zahlen für Wasserstoff und Kalium verhalten sich stets = 1 : 39; die von Kalium und Natrium = 1 : 1,7; die von Calcium und Quecksilber = 1 : 5 u. s. w.

Aber auch umgekehrt verbinden sich

	100 Th. Wasserstoff	100 Th. Kalium	100 Th. Natrium	100 Th. Eisen	100 Th.* Silber
	mit				
Chlor	3550	91	154,35	126,8	32,87
Brom	8000	205	347,8	285,8	74,08
Jod	12700	325,6	552,2	453,6	117,6
Sauerstoff	800	20,5	34,8	28,6	7,4
Schwefel	1600	41,0	69,6	57,2	14,8

*) Die Zahl 100 ist willkürlich gewählt.

und auch hier zeigt sich die Proportionalität der Zahlen der einzelnen Reihen, da z. B. die für Chlor und Brom stets = 1 : 1,25, für Brom und Sauerstoff = 10 : 1, für Sauerstoff und Schwefel = 1 : 2 sind.

Das Verhältniss, in welchem sich verschiedene Körper mit einer und derselben Menge eines gegebenen verbinden, ist für ihre Verbindungen mit anderen Körpern dasselbe. Auf diesem Gesetz beruhen alle chemischen Processe. Wenn zwei Körper auf einander wirken, so erfolgt der Austausch der Bestandtheile stets in dem Verhältniss jener Zahlen.

Schwefelsaures Silber wird durch Kupfer zersetzt; das Silber scheidet sich aus, eine gewisse Menge Kupfer tritt an seine Stelle, und es entsteht schwefelsaures Kupfer. Für 85 Th. Silber treten 25 Th. Kupfer ein. (Verhältniss $3,4 : 1 = 304,2 : 89,3 = 135 : 39,6 = 1350 : 396,25 = 675 : 198,12$.)

Schwefelsaures Kupfer wird in gleicher Art durch Eisen zersetzt; dabei treten 28 Th. Eisen an die Stelle von 31,7 Th. Kupfer ($78,9 : 89,3$ u. s. w.).

Wenn Wasser (Wasserstoff und Sauerstoff) durch Chlor zersetzt wird, so treten 35,5 Th. Chlor an Stelle von 8 Th. Sauerstoff, und bilden mit dem 1 Th. Wasserstoff 36,5 Th. Chlorwasserstoff.

Wenn Schwefelkalium (100 Th. Kalium + 41 Th. Schwefel) durch Sauerstoff zersetzt wird, treten 20,5 Th. Sauerstoff an die Stelle von 41 Th. Schwefel.

Die angeführten Zahlen stellen die Verbindungsgewichte der betreffenden Körper dar. Da sie bei Körpern derselben Art diejenigen Mengen sind, nach welchen sich dieselben bei chemischen Zersetzungen austauschen, so heissen sie auch Aequivalente.

So sind die Aequivalente von Wasserstoff, Kalium, Natrium, Calcium, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Blei, Silber =
 $1 : 39 : 23 : 20 : 28 : 31,7 : 100 : 103,5 : 108$.

Ebenso sind die Aequivalente von Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel =
 $35,5 : 80 : 127 : 8 : 16$.

2. Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse (der multiplen Proportionen). Sehr häufig verbin-

den sich zwei Körper in mehreren Verhältnissen mit einander, aber die verschiedenen Verbindungen sind stets bestimmt verschiedene Körper. Hierbei herrscht das Gesetz: Bei gleicher Menge des einen Körpers stehen die Mengen des anderen in den verschiedenen Verbindungen in einem einfachen Verhältniss.

z. B. 7 Th. Eisen + 2 Th. Sauerstoff = Eisenoxydul

7 " " + 3 " " = Eisenoxyd

Oder

1 Th. Sauerstoff + 3,5 Th. Eisen = Eisenoxydul

1 " " + 2,33 " " = Eisenoxyd.

Die Sauerstoffmengen verhalten sich = 2 : 3, die Eisenmengen im zweiten Fall = 3 : 2.

200 Th. Quecksilber + 35,5 Th. Chlor = Quecksilberchlorür

200 " " + 71,0 " " = Quecksilberchlorid.

Oder

35,5 Th. Chlor + 200 Th. Quecksilber = Quecksilberchlorür

35,5 " " + 100 " " = Quecksilberchlorid.

Die Chlormengen verhalten sich = 1 : 2, die Quecksilbermengen = 2 : 1.

7 Th. Stickstoff + 4 Th. Sauerstoff = Stickstoffoxydul

7 " " + 8 " " = Stickstoffoxyd

7 " " + 12 " " = Salpetrige Säure

7 " " + 16 " " = Stickstoffdioxid

7 " " + 20 " " = Salpetersäure.

Oder

20 Th. Sauerstoff mit 35 — 17,5 — 11,66 — 8,75 — 7 Th. Stickstoff.

Hier verhält sich der Sauerstoff = 1 : 2 : 3 : 4 : 5; der Stickstoff = 5 : $\frac{4}{2}$: $\frac{3}{3}$: $\frac{2}{4}$: 1.

3. Gesetz der einfachen Gasvolumen. Viele Körper verbinden sich im Gaszustande direkt oder indirekt mit einander, und bilden gasförmige Verbindungen, welche ihren Gaszustand bei gewöhnlicher Temperatur entweder behalten oder sich zu flüssigen oder festen Körpern verdichten.

Gasförmige Körper verbinden sich nach einfachen Raumverhältnissen.

Dieses höchst wichtige Gesetz werde durch folgende Beispiele erläutert:

1 Vol. Chlor	+ 1 Vol. Wasserstoff	= Chlorwasserstoff
1 „ Sauerstoff	+ 1 „ Stickstoff	= Stickstoffoxyd
1 „ Stickstoff	+ $1\frac{1}{2}$ „ Sauerstoff	= Salpetrige Säure
1 „ Sauerstoff	+ 2 „ Wasserstoff	= Wasser
1 „ „	+ 2 „ Stickstoff	= Stickstoffoxydul
1 „ Stickstoff	+ 2 „ Sauerstoff	= Stickstoffdioxyd
1 „ „	+ 3 „ Wasserstoff	= Ammoniak.

Es verbindet sich also 1 Vol. eines Gases mit 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3 Vol. eines anderen.

Da die Volumgewichte der einzelnen Gase die Gewichte gleicher Volume sind, so folgt aus der Volumzusammensetzung einer Verbindung zugleich das Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte.

Ist das Volumgewicht des Wasserstoffs = 1, so ist das vom
Chlor = 35,5
Sauerstoff = 16
Stickstoff = 14,

folglich sind in

Chlorwasserstoff	1 Gth. Wasserst.	+ 35,5 Gth. Chlor	
Stickstoffoxyd	16 „ Sauerstoff	+ 14 „ Stickstoff	(8 + 7)
Salpetriger S.	24 „ „	+ 14 „ „	(12 + 7)
Wasser	2 „ Wasserst.	+ 16 „ Sauerstoff	(1 + 8)
Stickstoffoxydul	16 „ Sauerstoff	+ 28 „ Stickstoff	(4 + 7)
Stickstoffdioxyd	32 „ „	+ 14 „ „	(16 + 7)
Ammoniak	3 „ Wasserst.	+ 14 „ „	

Die Volumgewichte gasförmiger Elemente sind also zugleich ihre Verbindungsgewichte.

Das Volum der entstehenden gasförmigen Verbindung wird durch Versuche gefunden, oder aus ihrem Volumgewicht (bei den coërciblen Gasen, den Dämpfen, auch Dampfdichte genannt) berechnet.

1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff verbinden sich zu zwei Vol. Chlorwasserstoffgas.

1 Vol. Chlor	wiegt = 35,5
1 „ Wasserstoff	„ = 1
2 „ Chlorwasserstoff	= 36,5
1 „ „	also = 18,25

d. h. Chlorwasserstoffgas ist $18\frac{1}{4}$ mal schwerer als (ein gleiches Vol.) Wasserstoffgas.

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Vol. Sauerstoff} & = & 16 \\ 2 \text{ „ Wasserstoff} & = & 2 \\ \hline & & 18 \end{array}$$

Diese 18 Gth. Wasser nehmen in Gasform den Raum von zwei Vol. ein, wie einerseits der Versuch, andererseits die Rechnung lehrt, wenn man weiss, dass 1 Vol. Wasserdampf = 9 ist (9mal schwerer als Wasserstoff).

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Vol. Stickstoff} & = & 14 \\ 3 \text{ „ Wasserstoff} & = & 3 \\ \hline & & 17 \end{array}$$

bilden wiederum zwei Vol. Ammoniakgas, weil ein Vol. desselben = 8,5 ist.

Wenn sich also einfache gasförmige Körper mit einander verbinden, so ist das Vol. der gasförmigen Verbindung entweder gleich der Summe der Vol. ihrer Bestandtheile (z. B. Chlorwasserstoff), oder kleiner als diese (Wasser, Ammoniak); im letzteren Fall tritt eine Verdichtung ein, 1 Vol. + 2 Vol. = 2 Vol., 1 Vol. + 3 Vol. = 2 Vol. (Verdichtung auf $\frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{2}$).

4. Theorie der Moleküle und Atome. Alle Gase, einfache wie zusammengesetzte, haben gewisse physikalische Eigenschaften gemein, insbesondere erleiden sie durch gleiche Temperaturänderungen und durch gleichen Druck gleiche Volumänderungen. Dies führt zu dem Schluss, dass gleiche Volume aller Gase gleichviel materielle Theile enthalten.

Die für die Naturwissenschaften allein zulässige Vorstellung über das Wesen der Materie (oder der einzelnen Arten von Materie) ist die, dass sie aus gesonderten (discreten) kleinsten Theilen besteht, die bei jedem Körper von gleicher Form und Grösse sind. Diese gleichartigen kleinsten Theile nennt man Moleküle (Massentheilchen). Sie können sich aus physikalischen Gründen nicht berühren, und müssen insbesondere in gasförmigen Körpern so weit von einander entfernt gedacht werden, dass ihre Masse gegen die Zwischenräume verschwindend klein ist.

Die neueren Ansichten über die Natur der Wärme (die mechanische Wärmetheorie), wonach die Wärme auf die Bewegung der Moleküle zurückgeführt wird, vereinigen sich mit den angeführten physikalischen Gesetzen zu der Hypothese:

Gleiche Volume aller Gase enthalten eine gleiche Anzahl Moleküle.

Hieraus folgt, daß das Volumgewicht der Gase zugleich das Molekulargewicht der betreffenden Körper ist.

Wenn sich die Volumgewichte von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor = 1 : 14 : 16 : 35,5 verhalten, so verhält sich auch das Gewicht des Moleküls dieser Körper wie diese Zahlen.

Und wenn sich die Volumgewichte von Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak = 36,5 : 18 : 17 verhalten, so ist dies auch das Verhältniss des Gewichts von je einem Molekül dieser Verbindungen.

Ein Molekül Chlorwasserstoff, ein Molekül Wasser, ein Molekül Ammoniak sind nun zwar die kleinsten Mengen dieser Körper, allein sie bestehen, da sie zwei Elemente enthalten, nothwendig selbst wieder aus noch kleineren Theilchen. Die kleinsten Mengen einfacher Körper, die in Verbindungen enthalten sind, heissen Atome.

1 Vol. Wasserstoff, 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Chlorwasserstoff enthalten gleichviel Moleküle. Aber die Chlorwasserstoffmoleküle bestehen aus Chloratomen und Wasserstoffatomen.

Ein Molekül eines zusammengesetzten Gases enthält wenigstens zwei Atome, es kann aber auch 3, 4 . . . n Atome enthalten.

1 Molekül Chlorwasserstoff, Stickstoffoxyd = 2 Atomen.

1 „ Wasser, Stickstoffoxydul, Stickstoffdioxid = 3 At.

1 „ Ammoniak = 4 At.

Wir haben gesehen, dass:

1 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.

1 „ + 2 „ = 2 „

1 „ + 3 „ = 2 „

Es ist also ganz allgemein ein Molekül einer gasförmigen Verbindung gleich zwei Volumen; das Gewicht dieser 2 Vol., das Molekulargewicht, ist also diejenige Menge eines Körpers, welche in Gasform den Raum von 2 Volumen Wasserstoff (Chlor etc.) einnimmt.

Angenommen, 1 Vol. Chlorwasserstoff enthalte 100 Moleküle, so enthält ein Vol. Wasserstoff gleichfalls 100, und

1 Vol. Chlor ebenso 100 Moleküle. Wenn nun 1 Mol. Chlorwasserstoff aus 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor besteht, und zugleich aus $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, und $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor entstanden ist, so muss $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff 100 Wasserstoffatome, $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor 100 Chloratome enthalten, d. h. 1 Vol. Wasserstoff = 100 Mol. ist = 200 Atomen, und ebenso 1 Vol. Chlor = 100 Mol. ist = 200 Atomen. Mithin ist auch 1 Mol. Wasserstoff = 2 At., 1 Mol. Chlor = 2 At.

Aus physikalischen und chemischen Gründen ergibt sich, dass auch das Molekül eines einfachen Körpers aus zwei Atomen besteht. Diese Atome sind die kleinsten Mengen des Körpers in seinen Verbindungen.

Also: Ein Molekül ist die kleinste Menge eines Körpers im freien Zustande; ein Atom ist die kleinste Menge eines Elements in dem Molekül seiner Verbindungen.

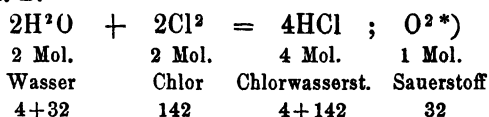
Da gleiche Volume einfacher Gase gleichviel Moleküle enthalten, ihre Volumgewichte also zugleich das Verhältniss ihrer Molekulargewichte ausdrücken, so drücken sie, wenn 1 Mol. = 2 At. ist, ebensowohl das Verhältniss ihrer Atomgewichte aus. Da ferner (S. 10) die Volumgewichte einfacher Gase zugleich die Verbindungsgewichte der Körper sind, so setzt man Verbindungsgewicht = Atomgewicht, und den Wasserstoff als Einheit derselben und der Volumgewichte. Die Molekulargewichte sind dann stets die doppelte Zahl.

1 Vol. = 1 At.	1 Mol.
Wasserstoff = 1	= 2
Stickstoff = 14	= 28
Sauerstoff = 16	= 32
Schwefel = 32	= 64
Chlor = 35,5	= 71
Brom = 80	= 160
Jod = 127	= 254

5. Symbole und Formeln. Die Atome der einfachen Körper bezeichnet man durch Symbole, die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen. Es ist z. B. 1 At. Wasserstoff (Hydrogenium) = H = 1, 1 At. Stickstoff (Nitrogenium) = N = 14, 1 At. Sauerstoff (Oxygenium) = O = 16 etc. Demnach ist 1 Mol. = 2 Atomen = 2H oder H², 2N = N², 2O = O² etc.

Die Combination der Symbole ergibt die chemische Formel für das Molekül einer Verbindung. $\text{HCl} = 1 \text{ Mol.} = 36,5 \text{ Gth. Chlorwasserstoff}$, $\text{H}^2\text{O} = 1 \text{ Mol.} = 18 \text{ Th. Wasser}$; $\text{H}^3\text{N} = 1 \text{ Mol.} = 17 \text{ Th. Ammoniak etc.}$

Jeder chemische Process wird durch eine Gleichung ausgedrückt, z. B.



6. Bestimmung des Molekulargewichts. Da das Molekulargewicht stets das doppelte Gasvolumgewicht ist, so lässt es sich bei allen Körpern leicht ermitteln, welche in Gasform erhalten werden können. Bei solchen ist daher die Bestimmung des Volumgewichts (der Dampfdichte) stets eine wichtige Aufgabe. Bei allen anderen Körpern, Elementen wie Verbindungen, ist das Molekulargewicht nur mit Hülfe der Atomgewichte zu berechnen.

7. Bestimmung des Atomgewichts der nicht-gasförmigen Elemente. Wie wir sahen, ist das Verbindungsgewicht derjenigen Elemente, welche in Gasform bekannt sind, zugleich das Atomgewicht. Unter der Annahme, dies gelte für alle Elemente, hat man deren Verbindungsgewichte zugleich als Atomgewichte angenommen, was die Vorstellung in sich schließt, dass die Volumgewichte dieser Elemente, wenn sie gasförmig erhalten werden könnten, dieselben Grössen seien.

Durch genaue Versuche weiß man, dass 35,5 Theile Chlor sich verbinden mit

1 Theil	Wasserstoff
23	„ Natrium
39	„ Kalium
108	„ Silber,

weshalb man $\text{Na} = \text{Natrium} = 23$, $\text{K} = \text{Kalium} = 39$, $\text{Ag} = \text{Silber (Argentum)} = 108$ als die Atomgewichte dieser Körper

*) Man gestattet sich häufig, die Hälften in Ansatz zu bringen. — $\text{H}^2\text{O} + \text{Cl}^2 = 2\text{HCl}$; O, obwohl die kleinste Menge des frei werdenden Sauerstoffs 1 Mol. = O^2 ist.

betrachtet (d. h. 1 Vol. Natriumgas würde 23mal, 1 Vol. Silbergas 108mal schwerer als 1 Vol. Wasserstoffgas sein).

1 At. = 16 Th. Sauerstoff verbinden sich mit

24 Th. Magnesium

40 „ Calcium

207 „ Blei,

weshalb $Mg = 24$, $Ca = 40$, Pb (Blei = Plumbum) = 207 die Atomgewichte dieser Körper sind.

8. Das Gesetz gleicher Atomenwärme. Eine wichtige Controle für die Atomgewichtsgrösse liegt in der specifischen Wärme (S. 6) der festen Elemente. Ihre specifische Wärme verhält sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte; oder: das Produkt aus beiden ist eine constante Zahl; oder: die festen Elemente, im Verhältniss ihrer Atomgewichte genommen, bedürfen für gleiche Temperaturveränderungen gleicher Wärmemengen (Gesetz von Dulong und Petit).

9. Aequivalenz und Werthigkeit der Atome. — Wir haben früher (S. 7) gesehen, dass die Zusammensetzung der Chlor-, Brom-, Jod-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen proportional ist. Solcher Verbindungsreihen giebt es noch mehr, und jede dieser Reihen ist weit länger; das Gesetz der Proportionalität bezieht sich auf alle Elemente.

Die Atomgewichte bezeichnen die Verbindungsgewichte der Elemente, bezogen auf den Wasserstoff = 1. Für die in der Tabelle (S. 7) enthaltenen sind die Atomgewichte:

Chlor	Cl = 35,5	Natrium	Na = 23
Brom	Br = 80	Kalium	K = 39
Jod	J = 127	Silber	Ag = 108
Sauerstoff	O = 16	Calcium	Ca = 40
Schwefel	S = 32	Eisen	Fe = 56
		Kupfer	Cu = 63,4
		Quecksilber	Hg = 200
		Blei	Pb = 207

Rechnen wir nun die Verbindungsverhältnisse jener Tabelle so um, wie sie sich für 1 Th. (1 At.) Wasserstoff oder 35,5 (1 At.) Chlor ergeben, so erhalten wir:

Wasserstoff	1	}	verbinden sich mit:	
Natrium	23			
Kalium	39		Chlor	35,5
Silber	108		Brom	80
			Jod	127
Calcium	20	}	oder mit:	
Eisen	28			
Kupfer	31,7		Sauerstoff	8
Quecksilber	100		Schwefel	16
Blei	103,5			

Diese Zahlen sind theils die Gewichte je eines Atoms (die Atg.), theils die Hälfte von einem solchen.

a) Wasserstoff, Kalium, Natrium, Silber, — Chlor, Brom, Jod sind also Elemente, welche sich zu je einem Atom mit einander verbinden.

b) aber ebenso sind Calcium, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Blei, — Sauerstoff, Schwefel Elemente, welche sich zu je einem Atom mit einander verbinden. (Z. B. Calcium und Sauerstoff in dem Verhältniss $5 : 2 = 40 : 16$, d. h. $\text{Ca} : \text{O}$).

c) Von Wasserstoff, Kalium, Natrium, Silber müssen dagegen zwei Atome vorhanden sein, um sich mit einem Atom Sauerstoff oder Schwefel zu verbinden. 2 Th. Wasserstoff + 16 Th. Sauerstoff = 18 Th. Wasser = H^2O . — 78 Th. Kalium + 16 Th. Sauerstoff = 94 Th. Kaliumoxyd = K^2O .

d) Ebenso verbindet sich ein Atom Calcium u. s. w. mit zwei Atomen Chlor, Brom oder Jod. CaCl^2 , FeBr^2 , PbJ^2 .

Hinsichtlich der Beziehungen der Atomgewichte zu den Aequivalenten ergibt sich also, dass die beispielsweise gewählten Elemente (und auch viele andere) in zwei Reihen zerfallen:

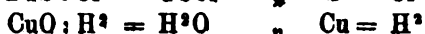
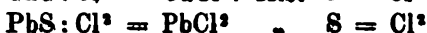
Erste Reihe: Cl, Br, J, — H, K, Na, Ag.

Zweite Reihe: O, S, — Ca, Fe, Cu, Hg, Pb.

In jeder dieser beiden Reihen ist ein Atom eines Elements aequivalent einem Atom eines anderen.

Allein ein Atom eines Elements der zweiten Reihe ist aequivalent zwei Atomen eines Elementes der ersten Reihe.

$\text{Cl}^1 = \text{Br}^1 = \text{J}^1 = \text{O} = \text{S}$									
	71	160	254	= 16	32				
$\text{H}^2 = \text{K}^2 = \text{Na}^2 = \text{Ag}^2 = \text{Ca} = \text{Fe} = \text{Cu} = \text{Hg} = \text{Pb}$									
2	78	46	216	=	40	56	63.4	200	207
Z. B.									

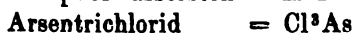


Die Elemente der ersten Reihe heissen einwerthige, die der zweiten Reihe zweiwerthige; die Werthigkeit wird, wenn nöthig, durch die betreffende Zahl oder durch Striche über dem Symbol ausgedrückt (H^1 , Cl^1 , K^2 , O^2 , S^2 , Ca^2).

Die Verbindungen zweier gleichwerthigen Elemente haben also stets die Form RR (z. B. HCl^1 , PbO^2).

Die Verbindungen eines ein- und eines zweiwerthigen hingegen sind stets $= \text{R}^1\text{R}^2$ oder RR^2 (z. B. H^1O^2 , Ag^1S^2 , PbCl^1).

Diejenigen einwerthigen Elemente, welche die zahlreichsten Verbindungen bilden, sind Wasserstoff und Chlor. Unter ihren Verbindungen kommen auch solche vor, welche drei oder vier Atome derselben, verbunden mit einem Atom eines anderen Elements enthalten.



Ferner:



Nach Analogie nennt man Stickstoff, Phosphor, Arsen dreiwerthige, Kohlenstoff, Silicium, Zinn vierwerthige Elemente, und bezeichnet sie demgemäss (z. B. N^3 , C^4).

Es giebt auch einige fünf- und sechswerthige Elemente.

Während jedes Element nur ein Atomgewicht hat, kann ein mehrwerthiges Element mehr als ein Aequivalent haben. Die Werthigkeit solcher Elemente ist deshalb nicht in allen Verbindungen dieselbe. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn ein Element sich mit Wasserstoff, Chlor,

Sauerstoff, Schwefel u. s. w. in mehreren Verhältnissen verbindet.

10. Constitution der Verbindungen. — Aus vielfachen Gründen ist die Annahme gerechtfertigt, dass die zu einem Mol. vereinigten Atome eine ganz bestimmte Stellung zu einander haben. Diese Stellung oder die chemische Constitution wird aus dem gesammten chemischen Verhalten der Verbindung hypothetisch erschlossen und durch eine rationelle Formel ausgedrückt. Aus dem ähnlichen Verhalten verschiedener Körper schliesst man auf analoge Constitution.

Die Anziehung äussert sich zwischen den Atomen eines Mol. in verschiedenem Grade, und das chemische Verhalten der Verbindungen zwingt zu der Annahme, dass es innerhalb des Mol. festere Gruppen der Elementaratome giebt, welche in ganzen Verbindungsreihen sich wiederholen und die Ursache ihres analogen chemischen Verhaltens sind. Solche Atomen-gruppen heissen zusammengesetzte Radicale.

In den Ammoniaksalzen nehmen wir die Gruppe NH^4 (Ammonium), in den Cyanverbindungen NC (Cyan), in der Salpetersäure und ihren Salzen NO^2 , in der Schwefelsäure und ihren Salzen SO^2 , in der Phosphorsäure und ihren Salzen PO als zusammengesetzte Radicale an.

Die zusammengesetzten Radicale verhalten sich in Beziehung zu Elementen gleich wie diese selbst; sie treten an die Stelle von Elementen, und sind daher theils ein-, theils mehrwerthig.

NH^4 , NC , NO^2 sind einwerthig; SO^2 ist zweiwerthig, PO ist dreiwerthig.

Also z. B.

$(\text{NH}^4)'\text{Cl}$ = Chlorammonium

$\text{K}(\text{NC})'$ = Cyankalium

$(\text{SO}^2)''\text{O}$ = Schwefelsäureanhydrid

$(\text{NO}^2)'$ } O = Salpetersäureanhydrid

$(\text{NO}^2)'$

$(\text{PO})'''$ } O^3 = Phosphorsäureanhydrid

$(\text{PO})'''$

11. Isomerie. — Ein fester einfacher oder zusammengesetzter Körper kann amorph oder krystallisirt sein; ein krystallisirter kann heteromorph sein (S. 3 u. 5). Dies

sind verschiedene Molekularzustände, in Folge deren eine und dieselbe Substanz andere physikalische Eigenschaften besitzt.

Selbst einfache gasförmige Körper existiren in verschiedenen Zuständen mit abweichenden Eigenschaften. Man bezeichnet diese Erscheinung als Allotropie (z. B. gewöhnlicher und activer Sauerstoff).

Es giebt flüssige und feste Verbindungen, welche in allen wesentlichen Eigenschaften sich gleich verhalten, dennoch aber zwei Zustände zeigen: in dem einen drehen sie die Polarisationsebene des Lichts, in dem anderen nicht. Sie heissen optisch active und inactive Modificationen (Amylalkohol, Aepfelsäure).

Es giebt krystallisirte Körper von gleicher chemischer Natur, deren Krystalle als Hälften oder Viertel betrachtet werden müssen, welche sich wie rechts und links verhalten (enantiomorph sind). Solche Körper drehen oft in fester Form oder in Auflösung die Polarisationssebene in entgegengesetztem Sinn (Quarz, Zuckerarten).

Ja, man kennt Fälle, wo aus der Vereinigung gleicher Mengen solcher krystallographisch und optisch entgegengesetzter, materiell identischer Körper ein neuer Körper von anderem Verhalten entsteht, in welchem jene Gegensätze ausgeglichen sind (Traubensäure entsteht aus Rechts- und Links-Weinsäure).

Als die Ursache solcher Verschiedenheiten betrachtet man die verschiedene Anordnung und Gruppierung der Moleküle.

Zwei oder mehrere Verbindungen können sich aber auch durch die Zahl und Anordnung der Elementaratome in dem einzelnen Molekül unterscheiden.

Polymer nennt man Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung ein verschiedenes Mol. Gew. (verschiedenes Gas-V. G.) haben. Sie haben ähnliche Eigenschaften, weichen aber in manchen wesentlich ab (Polymere Kohlenwasserstoffe).

Isomer im engeren Sinne heissen Verbindungen (meist flüssige organischen Ursprungs), welche aus denselben Elementen in demselben Verhältniss bestehen, durch ihre verschiedenen Eigenschaften und Reactionen jedoch auf eine verschiedene Constitution schliessen lassen.

12. Elektrolyse von Verbindungen. — Elektro-

chemischer Charakter der Elemente. — Zwei verschiedenartige Körper werden bei ihrer Berührung entgegengesetzt elektrisch. Daher ist anzunehmen, dass die Atome der Bestandtheile einer Verbindung in demselben elektrischen Gegensatze stehen. Jede chemische Verbindung wird, falls sie ein Leiter ist, durch einen elektrischen Strom zersetzt (Elektrolyse). Bei der Zersetzung der einfachsten, aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen scheiden sich die beiden Bestandtheile an den beiden Polen (Elektroden) ab, gleichsam als würden sie von diesen angezogen. Daher ist die Ansicht entstanden, dass der am positiven (+) Pol auftretende Körper freie negative Elektricität, der am negativen (—) Pol sich abscheidende freie positive Elektricität besitze, und deshalb nennt man jenen den elektronegativen, diesen den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung. (S. 6.)

Demgemäss ist im Wasser der Sauerstoff der elektronegative, der Wasserstoff der elektropositive Bestandtheil.

Auf diese Art hat man die Elemente in elektronegative (O, Cl, Br, I, Fe, S etc.) und elektropositive (K, Na, Ag, Cu, Fe, Pb etc.) eingetheilt.

Allein nur wenige Elemente bewahren ihren elektrochemischen Charakter unter allen Umständen; Wasserstoff, Kalium, Natrium, Silber sind stets elektropositiv; Fluor, Sauerstoff sind immer elektronegativ. Die Mehrzahl ist je nach Umständen beider Zustände fähig. Chlor ist elektronegativ gegen Kalium oder Wasserstoff, elektropositiv gegen Sauerstoff. Ebenso verhalten sich Schwefel und viele andere Elemente.

Wenn nun auch der elektrochemische Charakter vieler Elemente wandelbar ist, so dient er doch zu ihrer Gruppierung. Unter den früher angeführten einwerthigen können wir recht wohl unterscheiden

elektropositive:	elektronegative:
Wasserstoff	Chlor
Kalium	Brom
Natrium	Jod
Silber	

und es steht dies damit in Verbindung, dass Elemente von

verschiedenem elektrochemischem Charakter sich am leichtesten und festesten verbinden.

13. Klassifikation und Systematik. — Die Anordnung und Gruppierung der Elemente und ihrer Verbindungen bildet das chemische System. Die Grundlage für eine solche Anordnung ist durch die Aehnlichkeit in den chemischen und physikalischen Eigenschaften gegeben, allein die Aufstellung eines solchen Systems ist immer nur ein mehr oder weniger mangelhafter Versuch, weil uns die Eigenschaften der Körper nicht vollständig bekannt sind.

Die Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle ist unbrauchbar, weil der Begriff Metall ein rein physikalischer, kein chemischer ist, und jedes feste Element möglicherweise einen metallischen und einen nichtmetallischen Zustand haben kann, der lediglich von seiner molekularen Beschaffenheit abhängt.

Sauerstoff und Wasserstoff sind die Prototypen der zwei ersten Reihen der Elemente, deren Glieder sich im Ganzen elektrochemisch entgegengesetzt verhalten. Jede Reihe zerfällt wieder in zwei Parallelreihen. Die eine umfasst ein-, drei- und fünfwerthige, die andere zwei-, vier- und sechswerthige Elemente. Demnach ist der elektrochemische Charakter und die (vorherrschende) Werthigkeit die Grundlage der Klassifikation.

Den Namen und Symbolen sind die Atomgewichte beigefügt.

Sauerstoffreihe.

(Elektronegative Elemente)

I.	{	Fluor	Fl	19	Sauerstoff	O	16	} II.
		Chlor	Cl	35,5	Schwefel	S	32	
		Brom	Br	80	Selen	Se	79	
		Jod	J	127	Tellur	Te	128	
III.	{	Bor	B	11	Kohlenstoff	C	12	} IV.
		Stickstoff	N	14				
		Phosphor	P	31	Silicium	Si	28	
					Titan	Ti	48	
					Zirkonium	Zr	90	
		Arsen	As	75				
		Antimon	Sb	122	Zinn	Sn	118	
		Wismuth	Bi	208	Thorium	Th	234	
V.	{	Vanadin	V	51,4	Chrom	Cr	52	} VI.
		Niob	Nb	94	Molybdän	Mo	92	
		Tantal	Ta	182	Wolfram	W	184	
					Uran	U	120	

Sehr oft haben Elemente jener zwei Parallelreihen nahe gleiche Atomgewichte, womit gewisse Beziehungen zwischen ihnen verbunden sind.

Für Lehrzwecke erscheint es passend,, die wichtigsten Elemente, d. h. diejenigen, welche die zahlreichsten Verbindungen bilden, an die Spitze zu stellen. Dies sind un-

ben zugleich in vielen Fällen ähnliche physikalische Eigenschaften. (Lösliche Säuren reagiren und schmecken sauer, lösliche Basen laugenhaft.) Eine Säure und eine Basis bilden einen Gegensatz, welcher bei ihrem Aufeinanderwirken verschwindet, indem ein Salz entsteht (Neutralisation und Sättigung).

Säuren und Basen sind Wasserstoffverbindungen.

Eine Säure ist die Wasserstoffverbindung eines elektro-negativen Radikals (Säureradikals), in welcher der Wasserstoff leicht durch ein elektropositives Element (sogenanntes Metall) ersetzt werden kann.

Das Radikal ist entweder ein Element oder ein zusammengesetztes Radikal.

Die Elemente, welche Säureradikale sind, sind Chlor, Brom, Jod, Fluor (Salzbildner, Halogene).

Chlorwasserstoffsäure = HCl

Bromwasserstoffsäure = HBr u. s. w.

Die zusammengesetzten Säureradikale bestehen aus einem elektronegativen Element und entweder Sauerstoff oder Schwefel.

Hiernach giebt es Oxysäuren (Sauerstoffsäuren) und Sulfosäuren.

Die Constitution der Oxysäuren wird analog der des Wassers gedacht. Im Wasser bildet das zweiwerthige Sauerstoffatom das Bindemittel der zwei einwerthigen Wasserstoffatome.



In einer Oxysäure steht an Stelle des einen Sauerstoffatoms das Säureradikal im engeren Sinne, welches in der Regel selbst sauerstoffhaltig ist.

Unterchlorige S. $\text{HClO} = \text{H}-\text{O}-\text{Cl}$

Chlorsäure $\text{HClO}^3 = \text{H}-\text{O}-(\text{ClO}^2)$

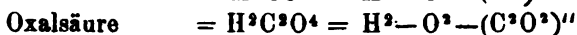
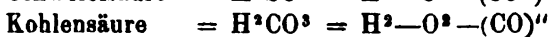
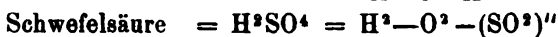
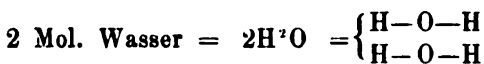
Salpetersäure $\text{HNO}^3 = \text{H}-\text{O}-(\text{NO}^2)$

Das Chlor sowohl wie die Radikale ClO^2 und NO^2 sind einwerthig, weil sie die Stelle eines At. Wasserstoff vertreten.

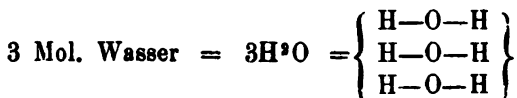
Das Mol. einer Säure kann ein oder mehrere At. Wasserstoff enthalten. Hiernach unterscheidet man monohydrische

und polyhydrische Säuren. Die angeführten Beispiele gehören jenen an; ihr Mol. entspricht einem Mol. Wasser; ihr Radikal ist einwerthig.

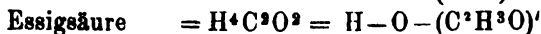
Eine dihydrische Säure enthält zwei At. Wasserstoff; sie entspricht zwei Mol. Wasser; ihr Radikal ist zweiwerthig.



Eine trihydrische Säure enthält drei At. Wasserstoff; sie entspricht drei Mol. Wasser; ihr Radikal ist dreiwerthig.



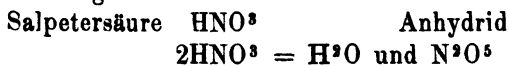
Das Radikal organischer Säuren besteht in der Regel aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; z. B. die monohydrischen



d. h. in der Ameisensäure ist nur die Hälfte, in der Essigsäure nur ein Viertel des Wasserstoffs durch sogenannte Metalle ersetzbar.

Säureanhydride. Viele Säuren zersetzen sich, insbesondere durch Erhitzen, so dass der Wasserstoff mit einem Theil des Sauerstoffs sich verbindet und als Wasser erscheint; der Rest heisst ein Säureanhydrid. Andere Säuren erleiden auf diesem Wege keine Zersetzung, ihre Anhydride werden auf andere Art erhalten. Von manchen Säuren kennt man keine Anhydride, von anderen sind blos diese bekannt. Ein Säureanhydrid und Wasser treten häufig direkt zu Säure zusammen.

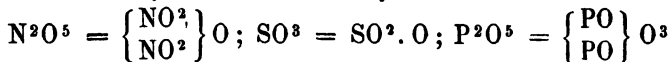
Von mono- und trihydrischen Säuren sind zwei Mol. zur Anhydridbildung erforderlich.



Schwefelsäure $\text{H}^2\text{SO}^4 = \text{H}^2\text{O}$ und SO^3

Phosphorsäure $2\text{H}^3\text{PO}^4 = 3\text{H}^2\text{O}$ „ P^2O^5

Die Anhydride sind die Oxyde der Säureradikale.



Sulfosäuren enthalten ausschliesslich zusammengesetzte schwefelhaltige Radikale. Ihre Constitution ist die des Wassers oder vielmehr des Schwefelwasserstoffs, H^2S .

Sulfocarbonsäure $\text{H}^2\text{CS}^3 = \text{H}^2-\text{S}^2-(\text{CS})''$

ist eine dihydriche, der Kohlensäure entsprechende Sulfosäure. Ihr Anhydrid ist Kohlenstoffsulfid, $\text{CS}^2 = \text{CS} \cdot \text{S}$.

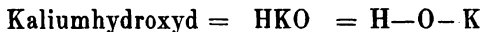
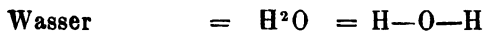
Man kennt sehr wenige dieser Säuren, wahrscheinlich deswegen, weil sie sich sehr leicht in H^2S und Anhydrid zersetzen. Solche Anhydride sind As^2S^3 , Sb^2S^3 , MoS^3 , WS^3 , As^2S^5 , Sb^2S^5 u. s. w.

Eine Basis ist die Wasserstoffverbindung eines elektropositiven Radikals, in welcher der Wasserstoff leicht durch ein Säureradikal ersetzt werden kann.

Das Radikal ist stets aus einem elektropositiven Element (Metall) und entweder Sauerstoff oder Schwefel zusammengesetzt.

Hiernach giebt es Oxybasen und Sulfobasen.

Die Constitution der Oxybasen wird analog der des Wassers gedacht; an Stelle eines Wasserstoffatoms steht ein ihm gleichwerthiges Atom eines elektropositiven Elements (Metalls).



Auch die Basen sind monohydriche oder polyhydriche, je nachdem ihr Mol. ein oder mehrere At. Wasserstoff enthält. Dies hängt von der Werthigkeit des Elements (Metalls) ab.

Baryumhydroxyd $= \text{H}^2\text{BaO}^2 = \text{H}^2-\text{O}^2-\text{Ba}$
ist eine dihydriche,

Wismuthhydroxyd $= \text{H}^3\text{BiO}^3 = \text{H}^3-\text{O}^3-\text{Bi}$
ist eine trihydriche Basis, weil Ba ein zweiwerthiges, Bi ein dreiwerthiges Element ist. Eine polyhydriche Basis entspricht n Mol. Wasser.

Jede Basis enthält gleichviel Atome Wasserstoff und

Sauerstoff, ist also $R(HO)^n$, wo n die Werthigkeit von R bezeichnet.

Basisanhydride. Wenn aus einer Basis der Wasserstoff in der Form von Wasser austritt, so bleibt ein Anhydrid (Metalloxyd) zurück. Diese Zersetzung erfolgt bei der Mehrzahl der Basen durch Erhitzen, öfter schon unter 100° .

Auch hier bedarf es zweier Mol. einer mono- und trihydri- schen Basis, um ein Anhydrid zu bilden.

Anhydrid

Kaliumhydroxyd $2HKO = H^2O$ u. K^2O (Kaliumoxyd.Kali)

Calciumhydroxyd $H^2CaO^2 = H^2O$ u. CaO (Calciumoxyd.Kalk)

Wismuthhydroxyd $2H^3BiO^3 = 3H^2O$ u. Bi^2O^3 (Wismuthoxyd).

Ein Basisanhydrid und Wasser treten nur dann direkt zu einer Basis zusammen, wenn diese löslich ist.

Sulfobasen enthalten Schwefel an Stelle von Sauerstoff, gleichen im Uebrigen aber den Oxybasen.

Kaliumhydrosulfür = $HKS = H - S - K$

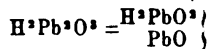
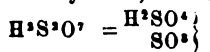
Baryumhydrosulfür = $H^2BaS^2 = H^2 = S^2 = Ba$

Man kennt ihrer nur wenige, weil sie, wie es scheint, leicht in Schwefelwasserstoff und Anhydride (Schwefelmetalle) zerfallen.

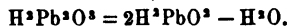
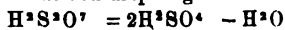
$2HKS = H^2S$ und K^2S (Schwefelkalium)

$H^2BaS^2 = H^2S$ „ BaS (Schwefelbaryum)

Anmerkung. Säuren und Basen können sich mit Wasser zu Hydraten verbinden. Aber auch umgekehrt kennt man Verbindungen derselben mit den betreffenden Anhydriden, wie z. B.

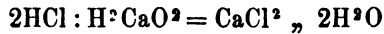
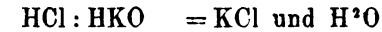


Diese Körper sind gleichsam durch Austreten eines Theils Wasserstoff in der Form von Wasser aus den ursprünglichen Verbindungen entstanden:



Ein Salz ist das Resultat der gegenseitigen Wirkung einer Säure und einer Basis. Es entsteht durch gegenseitigen Austausch des Wasserstoffs der Säure durch das Radikal der Basis; der Wasserstoff beider bildet gleichzeitig Wasser (Schwefelwasserstoff).

Säuren von einfachem Radikal bilden Haloidsalze.



Aus Oxysäuren und Oxybasen entstehen Oxysalze (Sauerstoffsalze), aus den Sulfoverbindungen Sulfosalze (Schwefelsalze).

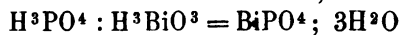
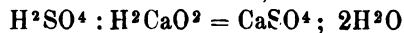
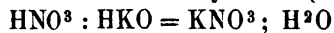
Die Constitution der Oxysalze wird analog der des Wassers gedacht; die Hälfte des Wasserstoffs im Wasser ist gleichsam durch ein elektropositives Element (Metall), die Hälfte durch ein Säureradikal ersetzt.

Zur Bildung eines Salzes müssen Säure und Basis in dem Verhältniss auf einander wirken, dass beide gleichviel Wasserstoff enthalten.

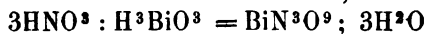
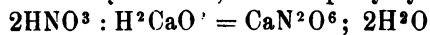
Hieraus folgt, dass bei gleicher Hydricität gleichviel Moleküle, bei ungleicher eine ungleiche Zahl von Mol. der Säure und der Basis zur Salzbildung erforderlich sind.

Einige Beispiele:

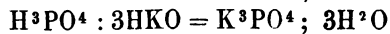
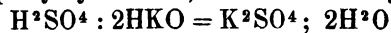
Säure und Basis monohydrisch (di-trihydrisch)



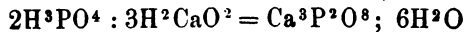
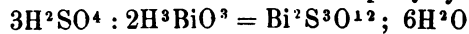
Säure monohydrisch, Basis polyhydrisch.



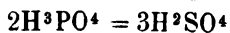
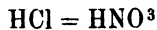
Säure polyhydrisch, Basis monohydrisch.



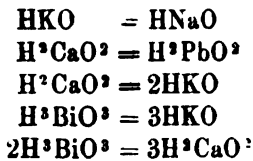
Säure und Basis verschieden polyhydrisch.



Aequivalente von Säuren oder von Basen sind solche Mengen, welche gleichviel Wasserstoff enthalten, d. h. bei der Bildung von Salzen für einander eintreten können.
Also

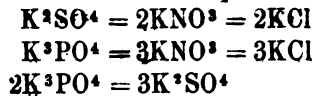


Und ebenso:



Daher sagt man: ein Salz entsteht aus gleichen Aequivalenten Säure und Basis.

Auch die so entstehenden Salzmengen bezeichnet man als äquivalente, den gleichzeitig sich bildenden Wassermengen entsprechende. Demnach sind äquivalent:



Die Bildung der Salze erfolgt auch mittelst der Anhydride. Sie erfolgt ebenso durch Einwirkung des elektropositiven Elements (Metall) auf die Säure, deren Wasserstoff dabei frei wird (in Folge einer sekundären Reaktion kann hierbei statt Wasserstoff aus einem Theil der Säure das Radikal frei werden, falls es gasförmig ist).

Normale, saure und basische Salze. — Aus der Wirkung einer Säure und einer Basis entsteht nur ein Salz, und dies heisst ein normales Salz. Ein solches verändert die Pflanzenfarben (Lakmus) nicht, d. h. es ist neutral, wenn Basis und Säure von nahe gleicher Stärke sind (ein freilich sehr unbestimmter Begriff).

Verbindet sich ein normales Salz mit einem oder mehreren Mol. Säure oder Säureanhydrid, so entsteht ein saures Salz.

Fluorkalium = KF

Saures Fluorkalium = $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{KF} \\ \text{HFl} \end{smallmatrix} \right\} = \text{HKF}$

Jodsaures Kali = KJO^3

Zweifach jods. Kali = $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{KJO}^3 \\ \text{HJO}^3 \end{smallmatrix} \right\} = \text{HKJ}^2\text{O}^6$

Dreifach jods. Kali = $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{KJO}^3 \\ 2\text{HJO}^3 \end{smallmatrix} \right\} = \text{H}^2\text{KJ}^3\text{O}^9$

Schwefelsaures Kali = K^2SO^4

Zweifach schwefels. Kali = $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{K}^2\text{SO}^4 \\ \text{H}^2\text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right\} = \text{HKS}\text{O}^4$

Anderthalbf. schwefels. Kali = $\left\{ \begin{smallmatrix} 2K^2SO^4 \\ H^2SO^4 \end{smallmatrix} \right\} = H^2K^4S^2O^{12}$.

Aber ebenso die wasserstofffreien sauren Salze:

Schwefelsaures Kali = K^2SO^4

Saures schwefels. Kali = $\left\{ \begin{smallmatrix} K^2SO^4 \\ SO^3 \end{smallmatrix} \right\} = K^2S^2O^7$

Chromsaures Kali = K^2CrO^4

Zweifach chromsaur. Kali = $\left\{ \begin{smallmatrix} K^2CrO^4 \\ CrO^3 \end{smallmatrix} \right\} = K^2Cr^2O^7$

Dreifach chromsaur. Kali = $\left\{ \begin{smallmatrix} K^2CrO^4 \\ 2CrO^3 \end{smallmatrix} \right\} = K^2Cr^3O^{10}$

Vierfach chromsaur. Kali = $\left\{ \begin{smallmatrix} K^2CrO^4 \\ 3CrO^3 \end{smallmatrix} \right\} = K^2Cr^4O^{13}$

Verbindet sich ein normales Salz mit einem oder mehreren Mol. Basis oder Basisanhydrid, so entsteht ein basisches Salz.

Chlorblei = $PbCl^2$

Basisches Chlorblei = $\left\{ \begin{smallmatrix} PbCl^2 \\ PbO \end{smallmatrix} \right\} = Pb^2Cl^2O$

und $\left\{ \begin{smallmatrix} PbCl^2 \\ 2PbO \end{smallmatrix} \right\} = Pb^3Cl^2O^2$

Salpetersaures Blei = PbN^2O^6 .

Halb salpeters. Blei = $\left\{ \begin{smallmatrix} PbN^2O^6 \\ PbO \end{smallmatrix} \right\} = Pb^2N^2O^7$

Schwefels. Quecksilberoxyd = $HgSO^4$

Drittel schwefels. Quecksilberoxyd = $\left\{ \begin{smallmatrix} HgSO^4 \\ 2HgO \end{smallmatrix} \right\} = Hg^3SO^6$

Und ebenso:

Kupferchlorid = $CuCl^2$

Basisches Kupferchlorid = $\left\{ \begin{smallmatrix} CuCl^2 \\ 3H^2CuO^2 \end{smallmatrix} \right\} = H^2Cu^2ClO^3$

Schwefels. Kupfer = $CuSO^4$

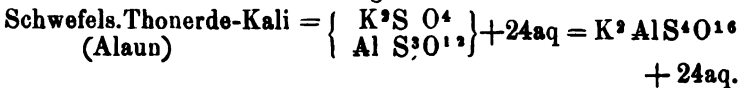
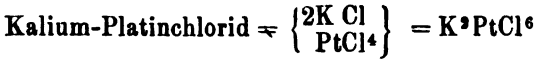
Viertel schwefels. Kupfer = $\left\{ \begin{smallmatrix} CuSO^4 \\ 3H^2CuO^2 \end{smallmatrix} \right\} = H^6Cu^4SO^{10}$

Kohlensaures Zink = $ZnCO^3$

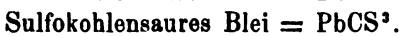
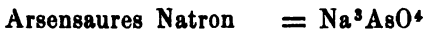
Drittel kohlensaures Zink = $\left\{ \begin{smallmatrix} ZnCO^3 \\ 2H^2ZnO^2 \end{smallmatrix} \right\} = H^4Zn^3CO^7$

Wenn zwei oder mehrere Salze von analoger Zusammensetzung zusammen krystallisiren, so entsteht eine isomorphe Mischung. Die relative Anzahl der Mol. der einzelnen ist hierbei sehr mannfaltig.

Doppelsalze sind Verbindungen von zwei Salzen, die in Form und Zusammensetzung verschieden sind.



Sulfosalze (Schwefelsalze). — Sie entstehen aus der Wirkung von Sulfosäuren auf Sulfobasen, oder aus den Anhydriden beider. Ihre Constitution entspricht der des Schwefelwasserstoffs; ihre physikalischen Eigenschaften sind die der Oxysalze, doch sind sie meist gefärbt. Oft verwandelt sich ein Oxysalz durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in ein entsprechendes Sulfosalz.



In Bezug auf Sättigungsstufen, isomorphe Mischungen und Doppelsalze gilt für sie das von den Oxysalzen Bemerkte.

15. Nomenklatur. — Die chemische Nomenklatur, aus einer früheren Zeit stammend, steht mit den jetzigen theoretischen Ansichten theilweise im Widerspruch, ist aber in Ermangelung einer besseren einstweilen beizubehalten.

Was die Reihenfolge der Elemente im Nachfolgenden betrifft, so sind die elektronegativen zuerst abgehandelt, der Wasserstoff aber ist ihnen vorangestellt, weil seine Kenntniss für die Verbindungen der übrigen nicht zu entbehren ist.

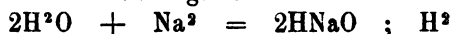
Wasserstoff.

Atom = H = 1 (V. G.)

Molekül = H² = 2.

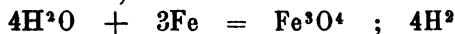
Im Wasser; in organischen Verbindungen (in Säuren und Basen).

Darstellung. a) Durch Zersetzung des Wassers: mittelst Natrium oder Natriumamalgam.



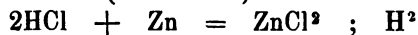
Natriumhydroxyd

Oder mittelst Eisen in der Glühhitze (man leitet Wasserdämpfe über glühendes Eisen).

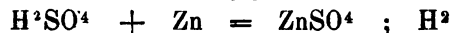


Eisenoxydoxydul

b) Aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure mittelst Zink (oder Eisen).



Chlorzink



Schwefelsaures Zink

Farb- und geruchloses permanentes Gas. Einheit der Volumgewichte aller gasförmigen Körper; V. G. = 0,0692, wenn atmosphärische Luft = 1*); 1 Liter = 1 Kubikdecimeter = 1000 Kubikcentimeter = 0,0696 Grm. (bei 0° und 760 Millim. Druck) oder 1 Grm. nimmt einen Raum = 11160 C.C. (Kubikcentimeter) ein. Leichtestes Gas**).

*) Also nahe 14½mal leichter als Luft.

**) Zur Füllung des Luftballons zuerst von Charles benutzt, jetzt durch das billigere Steinkohlengas ersetzt.

Brennbar; verbrennt mit nichtleuchtender Flamme aber hoher Temperatur, wenn es bei Luftzutritt mit einem brennenden Körper in Berührung kommt.

Von Cavendish und Watt 1781 als Bestandtheil des Wassers erkannt.

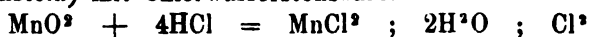
Chlor.

Atom = Cl = 35,5 (V. G.)

Molekül = Cl₂ = 71.

Vorzüglich im Chlornatrium (Steinsalz, Kochsalz).

Darstellung. Durch Erwärmen von Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Chlorwasserstoffsäure.

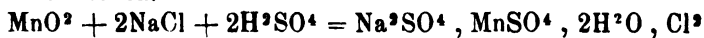


Mangansuperoxyd

Manganchlorür

Wasser

Oder durch Erwärmen von Mangansuperoxyd, Chlornatrium, und Schwefelsäure, welche zuvor mit gleichviel Wasser verdünnt worden.



Schwefels. Schwefels.

Natron Mangan

Hellgrün gelbes Gas von eigenthümlichem Geruch und energischer Wirkung auf den Organismus. Beinahe 2½ mal schwerer als Luft; 1 Liter = 3,1808 Grm. Auf ¼ seines Volums zusammengedrückt, oder einer Temperatur von -40° ausgesetzt, verwandelt es sich in eine gelbe Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist.

Wasser von 8° löst sein dreifaches Volum Chlor auf, Wasser von 50° nur 1,2 Vol. Man sammelt daher Chlorgas über warmem Wasser auf (oder lässt es auf dem Boden tiefer Gefäße ausströmen, deren Luft es wegen seiner größeren Dichte allmählig verdrängt. Quecksilber als Sperrungsmittel ist unbrauchbar, weil es sich mit dem Chlor verbindet). Die Auflösung des Chlors (Chlorwasser) hat die Farbe und den Geruch des Gases, zersetzt sich am Licht, indem Chlorwasserstoff und eine Säure des Chlors entstehen und (im Sonnenlicht) Sauerstoff frei wird. Wird Chlorwasser bis

nahe 0° abgekühlt, oder überhaupt Chlor bei dieser Temperatur mit Wasser in Berührung gebracht, so scheidet sich eine feste krystallinische Verbindung beider, Chlorhydrat, aus, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur unter einem starken Druck (in zugeschmolzenen Glasröhren) besteht, in diesem Fall aber bei 30° in flüssiges Chlor und Chlorwasser zerfällt.

Das Chlor verbindet sich direkt mit den meisten Elementen, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zuweilen unter einer Feuererscheinung. So z. B. verbrennen Phosphor, pulveriges Antimon, Arsen u. s. w., wenn man sie in Chlorgas bringt.

Es zersetzt sehr viele organische Verbindungen (aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend), wobei im Allgemeinen 1 oder n At. Chlor an die Stelle von 1 oder n At. Wasserstoff treten, während Chlorwasserstoff frei wird. Organische Farbstoffe werden vom Chlor gebleicht, weshalb es namentlich in der Form von Chlorkalk zum Bleichen von Zeugen und Papiermasse vielfach benutzt wird. Es vernichtet den Geruch faulender Körper und die in der Luft enthaltenen Ansteckungsstoffe gewisser Krankheiten, so dass es auch in dieser Hinsicht eine wichtige Anwendung findet.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt, und hiess oxydirte Salzsäure, weil man glaubte, es sei eine Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff.

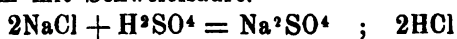
Chlorwasserstoff.

$$\text{HCl} = 36,5.$$

$$\text{V. G.} = 18,25.$$

Wasserstoff und Chlor verbinden sich in Gasform, und zwar stets zu gleichen Volumen, jedoch nicht im Dunklen, sondern nur unter Mitwirkung des Lichts. Im Tageslicht erfolgt die Verbindung langsam und ruhig, im Sonnenlicht plötzlich mit heftiger Explosion. Sie erfolgt gleichfalls durch einen brennenden Körper oder den elektrischen Funken.

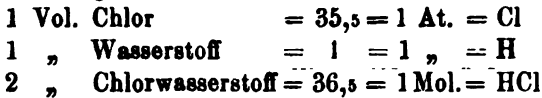
Chlorwasserstoffgas erhält man auch durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure.



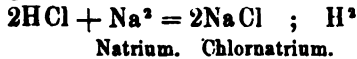
Schwefels. Natron

Farbloses Gas von höchst stechendem Geruch, nahe $\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft; 1 Liter = 1,6352 Grm. Durch einen Druck von 40 Atmosphären lässt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten.

1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoffgas bilden 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. In zwei Volumen des letzteren ist also:



Zu demselben Resultat führt die Analyse des Gases. Erhitzt man Kalium oder Natrium in einem bestimmten Volum von Chlorwasserstoffgas, so entsteht unter einer Feuererscheinung Chlornatrium, und es bleibt genau ein halbes Volum Wasserstoffgas zurück.



Chlorwasserstoffgas bildet in der Luft starke Nebel, weil es mit dem Wasser der Luft eine viel weniger flüchtige Verbindung eingeht. In Wasser löst es sich in grosser Menge auf; dabei wird viel Wärme frei, weshalb man das Wasser gut abkühlen muss. 1 Vol. Wasser von 0° löst unter dem Normaldruck von 760 Mm. 525 Vol. auf; das Volum des Wassers wird dadurch fast um die Hälfte vergrössert. Eine solche gesättigte Auflösung hat ein V. G. = 1,2257 (Wasser = 1) und enthält 45,15 p. C. ihres Gewichts an Chlorwasserstoff. Die bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Wasser bis zur Sättigung bereitete ist natürlich weniger concentrirt, sie bildet die gewöhnliche Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, welche für wissenschaftliche und technische Zwecke vielfache Anwendung findet. Sie raucht an der Luft, riecht wie das Gas, schmeckt sehr sauer und wirkt ätzend. Beim Erhitzen verliert sie fortwährend Chlorwasserstoffgas, bis der Siedepunkt 110° erreicht; die bei dieser Temperatur überdestillirende verdünnte nichtrauchende Säure enthält 20 pCt. Chlorwasserstoff.

Die rohe Salzsäure des Handels, oft ein Nebenprodukt grösserer technisch-chemischer Processe (Sodabereitung) ist gelb gefärbt, chlor- und eisenhaltig.

Brom.

Atom = Br = 80 (V. G.).

Molekül = Br² = 160.

Bromverbindungen (Bromnatrium u. s. w.) begleiten in kleiner Menge die in der Natur vorkommenden Chlorverbindungen, und finden sich insbesondere im Meerwasser, in gewissen Salzseen (z. B. im todtten Meer) und Salzsoolen. Als seltenes Mineral kommt Bromsilber vor.

Man gewinnt das Brom aus den Mutterlaugen des Seesalzes und mancher Salzsoolen, indem man die an Bromnatrium und Brommagnesium reiche Flüssigkeit, ähnlich wie zur Chlorbereitung, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt.

Flüssig, in Masse schwarz, in dünnen Schichten mit rother Farbe durchsichtig, fast dreimal schwerer als Wasser, (V. G. = 2,97), bei - 24^{0,5} eine feste rothbraune Masse bildend. Sehr flüchtig; verbreitet schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe Dämpfe von starkem, chlorähnlichem Geruch und gleich heftiger Wirkung auf den Organismus,^{*)} und siedet bei 63⁰; das V. G. des Bromdampfs (= 80 gegen H) ist 5 mal grösser als das des Sauerstoffs und 5,5 mal grösser als das der Luft.

Bei 15⁰ löst sich 1 Th. Brom in 30 Th. Wasser mit gelber Farbe auf (Bromwasser). Brom ist auflöslich in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform mit braunrother Farbe.

Es dient für sich und in Form einzelner Salze als Heilmittel und in der Photographie.

Das Brom wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen des Seesalzes entdeckt.

Bromwasserstoff.

HBr = 81.

V. G. = 40,5.

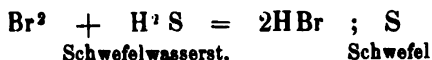
Wasserstoff und Brom verbinden sich nur in hoher Temperatur mit einander. Bromnatrium (oder Bromkalium) und

^{*)} Die Wirkung von Chlor und Brom auf die Respiration mildert man durch Einathmen von Ammoniak, Alkohol oder Aether.

Schwefelsäure zersetzen sich unter Bildung von Bromwasserstoff, Brom und schwefliger Säure.

Bromwasserstoff wird erhalten durch Einwirkung von Bromphosphor auf Wasser, wobei zugleich phosphorige Säure entsteht.

Farbloses Gas, dem Chlorwasserstoffgas in den Eigenschaften sehr ähnlich. Ebenso leicht löslich in Wasser, Bromwasserstoffsäure bildend, welche man (z. B. zur Darstellung von Brommetallen) am leichtesten dadurch erhält, dass man Brom mit Wasser übergiesst, und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet.



Bromwasserstoffsäure wird durch Chlor (Chlorwasser) zersetzt, wobei Chlorwasserstoff entsteht und Brom frei wird, welches die Flüssigkeit gelb färbt.

Jod.

Atom = J = 127 (V. G.)

Molekül = J² = 254.

Jodverbindungen begleiten in sehr kleiner Menge die im Wasser des Meeres, vieler Salzseen und Salzsoolen enthaltenen Chlor- und Bromverbindungen (von Natrium, Kalium, Magnesium u. s. w.). Jodsilber ist ein sehr seltenes Mineral.

Aus dem Meerwasser nehmen Thiere und Pflanzen des Meeres neben anderen Salzen auch Jodverbindungen in sich auf. Das als Arzneimittel benutzte flüssige Fett verschiedener Fische (insbesondere vom Kabliau, *Gadus morrhua*), der Leberthran, enthält 3—4 Th. Jod in 10000 Th.; der Badeschwamm, vorzüglich aber der Tang (*Fucus*-, *Laminaria*- und *Ulva*-Arten) sind jodhaltig.

Der Tang wird verbrannt; die Asche, in Schottland Kelp, in Frankreich Varec genannt, wird mit Wasser ausgelaugt. Nachdem die vorherrschenden Salze (Sulfate und Chloride von Kalium und Natrium) auskrystallisirt sind, bleibt eine Mutterlange, welche Jodnatrium und andere Jodverbindungen enthält, und bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure Jod liefert.

Fest, schwarz, in Rhombenoktaedern krystallisirt, metallglänzend, nahe 5 mal schwerer als Wasser (V. G. = 4,948). Färbt die Haut braun, schmilzt bei 107° und siedet bei 180°. Der Joddampf hat eine ausgezeichnet violette Farbe, welche ein wichtiges Kennzeichen für das Jod ist, und bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; er besitzt einen eigenthümlichen chlorähnlichen Geruch und ist fast genau 8 mal schwerer als Sauerstoffgas und 8,8 mal schwerer als Luft.

Jod löst sich in Wasser äusserst wenig, leicht in Jodwasserstoffsäure oder in der Auflösung von Jodkalium; auch in Alkohol mit braunrother, in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform mit schön rother Farbe.

Eine Flüssigkeit, welche freies Jod enthält, wird durch Stärkekleister intensiv blau gefärbt; daher dient letzterer zur Entdeckung selbst sehr kleiner Mengen Jod.

Das Jod wird als Arzneimittel und für photographische Zwecke, sowohl für sich, als auch in Form verschiedener Verbindungen gebraucht.

Es wurde 1811 von Courtois entdeckt und von Gay-Lussac wissenschaftlich untersucht.

Jodwasserstoff.

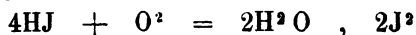
HJ = 128.

V. G. = 64.

Wasserstoff und Jod verbinden sich direkt nicht mit einander. Jodkalium (oder Jodnatrium) und Schwefelsäure liefern fast nur Jod und schweflige Säure. Jodwasserstoff erhält man durch Erwärmen von Jodphosphor mit wenig Wasser.

Farbloses Gas, dem Brom- und Chlorwasserstoff sehr ähnlich.

Eine Auflösung in Wasser, verdünnte Jodwasserstoffsäure, stellt man aus Jod, Wasser und Schwefelwasserstoff dar (vgl. Bromwasserstoff). Sie färbt sich an der Luft gelb oder braun, weil durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs Jod frei wird, welches sich in der Säure auflöst.



Jodwasserstoffsäure wird durch Chlor (Chlorwasser) zersetzt, wobei Chlorwasserstoff entsteht und Jod frei wird, welches die Flüssigkeit gelb färbt, oder als braunschwarzes Pul-

ver niederfällt, und durch die Farbe seiner Dämpfe oder durch Stärkekleister leicht zu erkennen ist.

Fluor.

Atom = Fl = 19.

Ist wegen seiner grossen Verwandtschaft zu anderen Körpern sehr schwer aus seinen Verbindungen abzuscheiden. Soll ein farbloses Gas bilden.

Es kommt in Verbindung mit Calcium, Aluminium etc. in der Natur vor. Die wichtigsten fluorhaltigen Mineralien sind:

Flussspath.
(Fluorcalcium.)
 Ca Fl^2

Kryolith.
(Fluoraluminiumnatrium.)
 $\text{Na}^6 \text{Al Fl}^{12}$

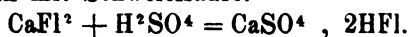
Topas.
(Kieselfluoraluminium und kieselensaure Thonerde.)
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al Si Fl}^{10} \\ 5 \text{Al Si O}^5 \end{array} \right\}$

Fluorwasserstoff.

$\text{HFl} = 20.$

Durch Erhitzen von saurem Fluorkalium, $\text{HFl} + \text{KFl}$, in einer Platinretorte mit eben solcher durch eine Kältemischung abgekühlter Vorlage. Stark rauchende Flüssigkeit, V. G. = 0,988 bei $13^{\circ},5$, siedet bei $19^{\circ},5$.

Gewöhnlich erwärmt man ein Gemenge von feingepulvertem Flussspath mit Schwefelsäure.



Schwefels. Kalk.

Der Versuch geschieht in einer Retorte aus Platin oder Blei, weil Glas oder Porzellan stark angegriffen werden.

Die Säure und ihre Dämpfe gehören zu den ätzendsten Körpern, und bei ihrer Darstellung hat man sich vor ihrer gefährlichen Wirkung auf die Haut und die Lungen sorgfältig zu schützen.

Leitet man die Dämpfe in Wasser, so erhält man eine

mehr oder weniger verdünnte Fluorwasserstoffsäure, welche sich in Gefässen von Platin, Silber, Blei, Kautschuk oder Gutta Percha aufbewahren lässt.

Die Fluorwasserstoffsäure zeichnet sich dadurch vor allen Säuren aus, dass sie Kieselsäure leicht auflöst. Deshalb greift sie kieselsäurehaltige Körper (Glas, Porzellan) stark an, und dient zur Analyse derselben, sowie zum Glasätzen.

Letzteres verstand schon Schwankhard in Nürnberg um 1670, aber erst Scheele wies 1771 die Eigenthümlichkeit der Säure nach.

Allgemeine Betrachtungen über Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Die Aehnlichkeit dieser Körper ist schon längst erkannt worden. Man nannte sie früher Salzbildner, ein Name, welcher mit grösserem Recht den Metallen zukommt.

Sie bilden mit dem Wasserstoff gasförmige Verbindungen; 1 Vol. ihres Gases und 1 Vol. Wasserstoffgas geben 2 Vol. der gasförmigen Verbindung. Da nun gleiche Volume einfacher Gase gleichviel Atome enthalten, so verbindet sich 1 At. Wasserstoff stets mit 1 At. dieser Körper. Ein Atom von ihnen wird durch ein Atom Wasserstoff gebunden oder gesättigt; sie sind daher, gleich dem Wasserstoff selbst, einwerthige Elemente. Sie theilen diese Eigenschaft mit dem Kalium (K), Natrium (Na) und Silber (Ag), und wenn sie sich mit diesen verbinden, so besteht das Mol. der Verbindung aus je einem Atom der Bestandtheile. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist:

				1 Mol. =
39	Kalium	+	35,5 Chlor	= KCl 74,5
39	"	+	80 Brom	= KBr 119
39	"	+	127 Jod	= KJ 166
39	"	+	19 Fluor	= KF 58
23	Natrium	+	35,5 Chlor	= NaCl 58,5
23	"	+	80 Brom	= NaBr 103
23	"	+	127 Jod	= NaJ 150
23	"	+	19 Fluor	= NaF 42
108	Silber	+	35,5 Chlor	= AgCl 143,5
108	"	+	80 Brom	= AgBr 188
108	"	+	127 Jod	= AgJ 235
108	"	+	19 Fluor	= AgF 127

Die Zahlen 35,5, 80, 127, 19 sind also die Atomgewichte des Chlors, Broms, Jods und Fluors, gleichwie sie die Gasvolumengewichte dieser Körper*) sind, wobei stets 1 At. oder 1 Vol. Wasserstoff die Einheit bildet. Sie sind endlich die Aequivalentgewichte, d. h. diejenigen Gewichtsmengen, welche bei Verbindungen und Zersetzungen ein- und austreten.

Erhitzt man Jodkalium in Chlorgas, so entsteht Chlorkalium, indem 35,5 Th. Chlor an die Stelle von 127 Th. Jod treten.

Zugleich ergibt sich, dass 39 Th. Kalium, 23 Th. Natrium, 108 Th. Silber die Gewichte je eines Atoms dieser Körper, d. h. ihre Atomgewichte und zugleich diejenigen Mengen sind, welche bei Zersetzungen an die Stelle von 1 Th. Wasserstoff treten.

Glüht man Silber in Chlorwasserstoffgas, so entsteht Chlorsilber und Wasserstoff wird frei; 108 Th. Silber zersetzen 36,5 Th. Chlorwasserstoff, indem sie sich mit den darin enthaltenen 35,5 Th. Chlor verbinden, während 1 Th. Wasserstoff frei wird.

Also verhalten sich die Aequivalente von Wasserstoff, Kalium, Natrium und Silber = 1 : 39 : 23 : 108.

Sauerstoff.

Atom = O = 16 (V. G.)

Mol. = O² = 32.

Im Wasser (§ oder fast 89 pCt.), in der Luft (23 pCt.), in der Mehrzahl der Mineralien und der organischen Verbindungen, überhaupt seiner Menge nach alle anderen Elemente überwiegend.

Darstellung. 1. Aus Metalloxyden.

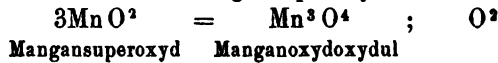
Die Oxyde der sogenannten edlen Metalle (Gold, Silber, Quecksilber) zersetzen sich beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Gewöhnlich benutzt man Quecksilberoxyd.

* Für das Fluor hypothetisch und vorläufig angenommen.



Beide Bestandtheile werden verflüchtigt, aber die Quecksilberdämpfe verdichten sich in einer Vorlage oder in Wasser zu flüssigem Metall, während der Sauerstoff gasförmig entweicht.

Die Superoxyde, d. h. gewisse sauerstoffreiche Metalloxyde, zersetzen sich beim Erhitzen in Sauerstoff und sauerstoffärmere Oxyde. Man glüht Braunstein, womit man das als Mineral vorkommende Mangansuperoxyd bezeichnet.



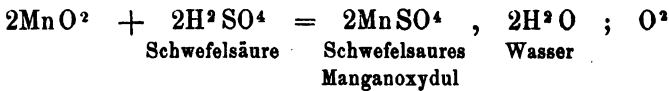
Da 1 At. Mangan = Mn = 55

2 „ Sauerstoff = 20 = 32

so wiegt 1 Mol. $\text{MnO}^2 = 87$

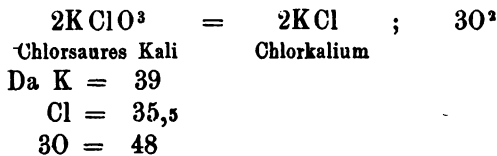
Es wiegen 3 Mol. folglich 261, und diese geben 1 Mol. = 32 Th. Sauerstoff oder $12\frac{1}{4}$ pCt.

Das Mangansuperoxyd verliert also beim Glühen ein Drittel seines Sauerstoffs. Noch mehr erhält man, wenn man es mit Schwefelsäure zum Kochen erhitzt.



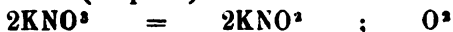
Auf diesem Wege liefern also 2 Mol. Mangansuperoxyd (= 2.87 = 174 Th.) 1 Mol. = 32 Th. Sauerstoff oder 18,4 p. C., d. h. die Hälfte des in ihnen enthaltenen.

2. Aus Salzen, deren elektronegatives Radikal ein sauerstoffreiches ist. Beim Erhitzen des Salzes zersetzt sich jenes unter Entwicklung von Sauerstoff. Am besten dient chloresaurer Kali.



1 Mol. = 122,5, so liefern 2 Mol. = 245 Th. des Salzes 3 Mol. = 96 Th. Sauerstoff oder mehr als 39 p. C. Das chloresaurer Kali giebt das meiste und zugleich das reinste Sauerstoffgas.

Hier wird das Radikal ClO^3 in Cl und 3O zersetzt, von denen ersteres mit dem Kalium in Verbindung bleibt. In anderen Fällen giebt das Radikal der Säure nur einen Theil seines Sauerstoffs her. Dies ist z. B. der Fall beim Glühen von salpetersaurem Kali (Salpeter).



Salpetersaures Kali Salpetrigsaures Kali

Farb- und geruchloses permanentes Gas, 16mal schwerer als Wasserstoffgas; auf Luft bezogen, ist sein V. G. = 1,1056; 1 Liter = 1,4336 Grm. (1 Grm. = 697,5 Kubikcentimeter).

Da die Verbrennung brennbarer Körper in der Luft auf Kosten des in ihr enthaltenen Sauerstoffs erfolgt, so geschieht sie in reinem Sauerstoffgas um vieles lebhafter, rascher und mit stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung. Ein glimmender Holzspahn entzündet sich; Schwefel verbrennt mit blauvioletter, Phosphor mit weisser intensiv leuchtender Flamme, Kohle glüht lebhaft, Eisendraht verbrennt mit Funkensprühen, ebenso andere Metalle. Das Verbrennungsprodukt ist eine Sauerstoffverbindung; Schwefel, Phosphor, Kohle geben die Anhydride von schwefliger, Phosphor- und Kohlensäure, Eisen giebt Eisenoxydoxydul.

Jede Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff heisst ein Oxyd, der Process selbst Oxydation.

Leitet man Sauerstoffgas durch eine Weingeist oder Gasflamme (Sauerstoffgebläse), so ist man dadurch im Stande, Platin und andere strengflüssige Körper zu schmelzen.

Aktiver Sauerstoff. Unter gewissen Umständen tritt der Sauerstoff mit ganz besonderen Eigenschaften auf, worunter namentlich das Vermögen, sich direkt mit anderen Körpern zu verbinden, auf welche der gewöhnliche Sauerstoff unter gleichen Umständen ohne Wirkung ist. Der aktive Sauerstoff oder das Ozon entsteht, wenn durch trocknes Sauerstoffgas elektrische Funken oder ein elektrischer Strom geleitet werden, oder wenn elektrische Entladungen in der Luft (durch den Blitz, durch Elektrisirmaschinen) stattfinden; er entsteht ferner bei der Elektrolyse des Wassers, dessen Sauerstoff theilweise als Ozon erscheint (s. Wasser). Er bildet sich bei vielen Oxydationsprocessen, z. B. wenn Phosphor bei Gegenwart von Wasser sich an der Luft oxy-

dirt. Er entwickelt sich beim Auflösen von übermangansau-rem Kali in kalter Schwefelsäure.

In allen diesen Fällen ist nur ein kleiner Theil des Sauerstoffs im aktiven (ozonisirten) Zustande. Reines Ozon ist unbekannt.

Von eigenthümlichem Geruch (Blitzgeruch), von weit grösserer Dichte als gewöhnlicher Sauerstoff; geht bei höherer Temperatur (über 200°) unter Volumvermehrung in diesen über. Die starke oxydirende Kraft des Ozons äussert sich unter anderem dadurch, dass es Jodkalium zersetzt und Jod frei macht, Metalle, selbst Silber, in Superoxyde, Schwefelmetalle in Sulfate verwandelt, Pflanzenfarben bleicht, die alkoholische Auflösung von Guajakharz bläut, und Fäulnissgeruch und Miasmen zerstört.

Man hat die sauerstoffreichen Oxyde, welche aktiven Sauerstoff als Ozon liefern, Ozonide genannt. Zu ihnen gehören Chromsäure, Ueberchromsäure, Mangansäure, Uebermangansäure, Mangan- und Bleisuperoxyd, unterchlorige Säure u. s. w. Manche unterscheiden ein sogenanntes Antozon, d. h. den aktiven Sauerstoff der Superoxyde von Wasserstoff, Kalium, Baryum u. s. w. Auch wird behauptet, dass beide Modifikationen sich gegenseitig aufheben, d. h. in gewöhnlichen Sauerstoff verwandeln.

Sauerstoff ist das einzige für die Respiration taugliche Gas (daher in früheren Zeiten Lebensluft genannt); er verwandelt das dunkle venöse Blut in hellrothes arterielles. Im aktiven Zustande ist seine Wirkung auf den Organismus sehr energisch.

Scheele und Priestley entdeckten 1774 fast zu gleicher Zeit den Sauerstoff, und Schönbein wies 1840 zuerst den aktiven Zustand nach.

Verbindungen von Sauerstoff und Wasserstoff.

Wasser.

$$\text{H}^2\text{O} = 18.$$

$$\text{V. G.} = 9.$$

Wenn Wasserstoff verbrennt, so verbindet er sich mit Sauerstoff; das Verbrennungsprodukt ist Wasser.

Sauerstoffgas und Wasserstoffgas gehen, wenn man sie mischt, an und für sich keine Verbindung ein; durch einen glühenden oder brennenden Körper aber, oder durch Platinschwamm, oder durch den elektrischen Funken erfolgt die Verbindung plötzlich unter starker Detonation und Wärmeentwicklung, daher das Gemisch beider Gase Knallgas heisst. Lässt man durch eine Wasserstoffflamme in geeigneter Weise Sauerstoffgas strömen (Knallgasgebläse), so erhält man die relativ höchste, wenn auch nur auf einen kleinen Raum beschränkte Temperatur; sie vermag, die strengflüssigsten Körper (Platin, Kieselsäure, Thonerde) zu schmelzen, sie macht andere (z. B. Kalk) so intensiv glühend oder leuchtend, dass deren Licht das Auge blendet (Anwendung beim Hydro-Oxygen-Mikroskop; als Signallicht für Leuchttürme vorge schlagen).

Ein Vol. Wasserstoffgas verbindet sich beim Verbrennen mit genau einem halben Vol. Sauerstoffgas. Erfolgt die Verbrennung des Gasgemenges in diesem Verhältniss in einem abgeschlossenen Raum, z. B. in einem getheilten durch Quecksilber abgesperrten Glasrohr mittelst des elektrischen Funkens, so bleibt von den Gasen nichts zurück, denn der zuerst entstandene Wasserdampf verdichtet sich beim Erkalten zu wenigen Tropfen flüssigen Wassers. Dieser wichtige Versuch beweist die Volumzusammensetzung des Wassers aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas. Er lehrt aber auch zugleich durch die Volumgewichte beider die Gewichtszusammensetzung des Wassers kennen:

$$1 \text{ Vol. Wasserstoff} = 1$$

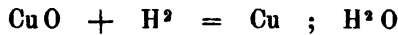
$$1 \text{ „ Sauerstoff} = 16,$$

also wiegen

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ Vol. Wasserstoff} & = & 2 \\ 1 \text{ „ Sauerstoff} & = & 16 \\ \hline & & 18 \end{array}$$

9 Th. Wasser bestehen also aus 1 Th. Wasserstoff ($\frac{1}{9}$), und 8 Th. Sauerstoff ($\frac{8}{9}$), oder 100 Th. Wasser enthalten 11,1 Th. Wasserstoff und 88,9 Th. Sauerstoff.

Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man gewisse Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, in Wasserstoffgas erhitzt; sie werden dadurch zu Metall reducirt, und ihr Sauerstoff verbindet sich mit Wasserstoff zu Wasser.



Kupferoxyd

Wasser

Man wägt das Kupferoxyd, das reducirt Kupfer und das durch die Reduktion entstandene Wasser. Die Gewichts-differenz zwischen den beiden ersten, oder der Sauerstoff des Kupferoxyds (dessen Zusammensetzung bei dieser Gelegenheit gefunden wird), abgezogen vom Gewicht des Wassers, ergibt das Gewicht des in diesem enthaltenen Wasserstoffs. Man findet auf diese Art, dass 79,4 Th. Kupferoxyd 63,4 Th. Kupfer und 18 Th. Wasser liefern, dass also $79,4 - 63,4 = 16$ Th. Sauerstoff sich mit 2 Th. Wasserstoff verbunden haben.

Wieviel Vol. Wasserdampf entstehen aus der Verbindung von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas? Diese Frage lässt sich experimental lösen, indem man durch einen besonderen Apparat das bei der Verbrennung des Gasgemenges entstandene Wasser in dem Glasrohr wieder in Dampf verwandelt und dessen Volum beobachtet. Sie lässt sich aber auch durch Rechnung beantworten, wenn man das V. G. des Wasserdampfs kennt. Letzteres ist = 9, d. h. Wasserdampf ist 9mal dichter oder schwerer als Wasserstoffgas. Da nun

$$2 \text{ Vol. Wasserstoffgas} = 2$$

$$1 \text{ „ Sauerstoffgas} = 16,$$

so ist $2 + 16 = 18 = 2 \cdot 9$ das Gewicht von 2 Vol. Wasserdampf.

1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas liefern also 2 Vol. Wassergas oder Wasserdampf. Es erfolgt also eine Verdichtung auf $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volums. 1 Vol. Wasserdampf enthält 1 Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas.

Da gleiche Volume der Gase gleichviel Atome enthalten, so sind im Wasser 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff verbunden; das Molekül des Wassers ist H^2O und wiegt 18; dies ist zugleich das Gewicht von 2 Vol. Wassergas.

1 Mol. Wasserstoff = H^2 = 2 = 2 Vol. Gas

1 „ Sauerstoff = O^2 = 32 = 2 „ „

1 „ Wasser = H^2O = 18 = 2 „ „

1 Liter Wasserdampf wiegt $9 \cdot 0,0696 = 0,6264$ Grm.

Das Wasser wird vom Chlor zersetzt, wenn man Wasserdämpfe mit Chlor durch eine glühende Röhre leitet. Es entwickelt sich ein Gemenge von Sauerstoff und Chlorwasserstoffgas, welches letztere durch Kalilauge oder Kalkmilch absorbiert werden kann (s. ferner Zersetzung des Chlorwassers im Licht).

Die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom liefert ein Gemenge beider Gase (Knallgas) oder bei geeigneter Vorrichtung jedes für sich. Der Pol, an welchem sich das Sauerstoffgas entwickelt, heisst der + Pol, derjenige, von welchem das Wasserstoffgas aufsteigt, der – Pol. Wegen der ungleichen Löslichkeit beider Gase in Wasser und der Bildung von aktivem Sauerstoff erhält man sie auf diese Art nicht genau in dem richtigen Volumverhältniss.

Das Wasser geht bei 0° in den festen Zustand über, wobei es sich ausdehnt; das V. G. des Eises ist 0,94 (das des flüssigen Wassers ist die Einheit der V. G. aller flüssigen und festen Körper). Wenn Eis von 0° sich in Wasser von 0° verwandelt, so wird so viel Wärme gebunden (latent), als ein gleiches Gewicht Wasser von 0° bis 80° erwärmen würde. Der Siedepunkt des Wassers ist von dem Luftdruck abhängig; unter dem normalen Druck, welcher dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 Mm. (Millimeter) Höhe das Gleichgewicht hält (mittlerem Barometerstand) und als der Druck einer Atmosphäre bezeichnet wird, liegt der Siedepunkt des Wassers bei 100° . (Auf dem Gipfel des Montblanc, der 4770 Meter über dem Meere, und auf dem der Luftdruck nur noch 417 Mm., siedet das Wasser schon bei 84° .)

Durch das Sieden geht das flüssige Wasser von 100° in Wasserdampf von 100° über, wobei eine Quantität Wärme gebunden (latent) wird, hinreichend, ein gleiches Gewicht

Wasser von 100° bis $536^{\circ},5$ zu erhitzen. (Ihre Benutzung beim Dampfkochen. Nothwendigkeit, bei Destillationen die Vorlage abzukühlen.)

Das V. G. des Wasserdampfs (s. oben) ist = 9, oder, auf Luft bezogen, = $0,623$. 1 Vol. flüssiges Wasser bildet 1700 Vol. Wasserdampf von 100° . Wasserdampf ist farblos, an und für sich unsichtbar. Bei seiner Abkühlung bildet er Bläschen flüssigen Wassers (sichtbaren Wasserdunst, Nebel). Die Verdampfung des Wassers erfolgt bei jeder Temperatur unter dem Siedepunkt von der Oberfläche aus (Verdunstung); sie wird in geschlossenen Räumen durch die Gegenwart hygroskopischer Körper (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Kalk) beschleunigt und für chemische Zwecke benutzt (Exsiccator).

Das in der Natur vorkommende Wasser ist nicht rein, es enthält Mineral- und organische Stoffe aufgelöst, mit denen es in Berührung kam. Die fast immer wiederkehrenden Bestandtheile des Wassers der Quellen, Brunnen, Flüsse und Binnenseen sind: Kalk, Magnesia, Natron, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor, sämmtlich in Form von Salzen, die Kohlensäure theilweise im freien Zustande. Kalkreiches Wasser nennt man hartes; es giebt mit Seifenauflösung eine Fällung von Kalkseife.

Mineralwasser enthalten die genannten und oft noch andere Stoffe, häufig in relativ grösserer Menge (Eisenquellen, Schwefelquellen); Thermen haben eine die mittlere Bodentemperatur überschreitende Temperatur und stammen aus grösseren Tiefen; Salzquellen, Salzseen und das Meer sind reich an Salzen, namentlich Chlornatrium. Selbst Regenwasser ist nicht rein; es enthält organische und mineralische, in der Luft als Staub schwebende Stoffe.

Reines Wasser gewinnt man durch Destillation (destillirtes Wasser).

Alles Wasser enthält Luft aufgelöst, von der es durch Auskochen und Erkalten unter Luftabschluss befreit wird (s. atmosphärische Luft).

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel für eine Unzahl natürlicher und künstlicher Verbindungen. Viele sind leicht-, viele schwerlöslich. Eine gegebene Menge Wasser löst von einem Körper bei einer bestimmten Temperatur ein

Maximum auf, und eine derartige Lösung heisst gesättigt; mit steigender Temperatur wächst in der Regel die Menge des Löslichen, selten findet das Umgekehrte statt. Dies gilt insbesondere für die grosse Klasse der Salze. Eine Salzlösung hat einen höheren Siedepunkt als Wasser; eine gesättigte Kochsalzauflösung siedet bei 108° (nützliche Anwendung von Salzlösungen als Bäder zum Erhitzen von Körpern zwischen 100 und 200°). Durch Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung oder durch Abdampfen scheidet sich ein Theil des Gelösten, oft in Krystallen, aus; die übrigbleibende gesättigte Lösung heisst Mutterlauge.

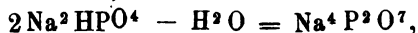
Die gesättigten Lösungen sind keine chemische Verbindungen im wahren Sinne des Worts, weil ihr Bestand von der Temperatur abhängt.

Viele Körper, besonders Salze, verbinden sich jedoch auch chemisch mit bestimmten Mengen Wasser (Krystallwasser), obwohl auch dies durch Erwärmen entfernt werden kann. Manche krystallisiren bei niedriger Temperatur mit mehr Wasser als bei höherer, besitzen dann aber immer eine verschiedene Krystallform. Wasserreiche Salze verlieren schon an trockner Luft einen Theil Krystallwasser, sie verwittern. Manche schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, werden nach dem Verlust desselben fest, und kommen in stärkerer Hitze abermals in (glühenden) Fluss.

Den Gegensatz zu den verwitternden Körpern bilden die zerfliesslichen, welche das in der Luft enthaltene Wasser anziehen und sich darin lösen (Chlorcalcium, kohlen-saures Kali).

In den festen wasserhaltigen Verbindungen existirt das Wasser in fester Form.

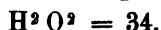
Fast alle Körper, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, geben beim Erhitzen Wasser, welches sich unter dem Einfluss der höheren Temperatur aus jenen beiden gebildet hat. In diesem Fall sind die chemischen Eigenschaften des Körpers verändert, und in vielen Fällen kehrt er durch Berührung mit Wasser nicht in den früheren Zustand zurück. Wird z. B. gewöhnliches phosphorsaures Natron, Na^2HPO^4 , geglüht, so treten aus 2 Mol. des Salzes H^2 und O in der Form von Wasser aus,



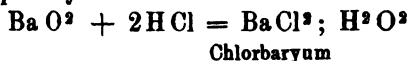
und der Rest, pyrophosphorsaures Natron, nimmt wohl Krystallwasser auf, wird aber dadurch nicht wieder zu phosphorsaurem Natron.

Die chemische Natur des Wassers wurde 1781 von Cavendish und von Lavoisier erkannt, die elektrische Zersetzung 1800 durch Nicholson und Carlisle, die Volumzusammensetzung 1805 von Gay-Lussac entdeckt.

Wasserstoffsuperoxyd.



Durch Erwärmen von Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Chlor (S. 33). Ebenso verhält sich Baryumsuperoxyd, BaO^2 . Trägt man dasselbe aber allmählig in kalte und verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so entsteht Wasserstoffsuperoxyd.



Zweckmässiger noch ist die Zersetzung durch Kieselfluorwasserstoffsäure, immer aber ist die Reindarstellung etwas schwierig.

In kleiner Menge bildet es sich bei der Oxydation des Phosphors in feuchter Luft, der Elektrolyse des Wassers, der Einwirkung des letzteren auf die Superoxyde von Kalium und Natrium (S. 44).

Flüssig, mittelst der Luftpumpe bis zu einer Dichte von 1,45 concentrirbar. Wirkt stark oxydirend (zerstört die Haut) und bleichend, zersetzt sich beim Erwärmen, und zwar mit grosser Heftigkeit, in Wasser und Sauerstoffgas, welches zum Theil aktiv ist (S. 43). Deshalb sein Name: oxydirtes Wasser. Auch andere Körper bewirken diese Zersetzung; manche, wie Platin und andere Metalle, Kohle, ohne chemische Veränderung, während viele oxydirbare hierbei Sauerstoff aufnehmen.

Wasserstoffsuperoxyd*) verwandelt die gelbe Auflösung von Chromsäure zuerst in eine blaue von Ueberchromsäure,

*) Für diesen Zweck genügt eine Auflösung von BaO^2 in kalter verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche nicht mehr sauer ist.

aber sehr bald entwickelt sich (inaktiver) Sauerstoff, und die Auflösung wird grün durch Reduktion zu Chromoxyd.

Ebenso zersetzt sich Wasserstoffsuperoxyd mit Mangansuperoxyd (bei Gegenwart einer Säure) zu Wasser, Manganoxydul und Sauerstoff. Silberoxyd verwandelt es in metallisches Silber.

Diese Erscheinungen hat man als katalytische Wirkung bezeichnet, und nimmt an, der aktive Sauerstoff von H^2O^2 (Antozon) besitze die entgegengesetzte Polarität desjenigen in dem anderen Oxyd (Ozonid), daher das Bestreben beider, sich zu gewöhnlichem Sauerstoff zu vereinigen.

Vergleich von Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff.

Während Wasserstoff und Sauerstoff farb- und geruchlose permanente in Wasser sehr wenig lösliche Gase sind, ist das Chlor ein gefärbtes stark riechendes coercibles in Wasser reichlicher lösliches Gas.

Wasserstoff ist ein brennbares Element; Sauerstoff und Chlor sind Verbrenner. Der Wasserstoff ist gleich den übrigen brennbaren Elementen (Metallen) elektropositiv gegenüber dem Sauerstoff und dem Chlor, welche elektronegativ sind (vergl. S. 20). Deshalb haben Wasserstoff und Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff die Eigenschaft, sich leicht zu innigen Verbindungen zu vereinigen, während Sauerstoff und Chlor nur schwierig sich verbinden, und ihre Verbindungen sich äusserst leicht wieder zersetzen.

Die Wasserstoffverbindungen des Chlors und des Sauerstoffs besitzen ganz verschiedene Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist eine starke Säure, Wasser ein neutraler Körper.

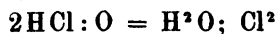
Sie besitzen aber auch eine verschiedene Volumzusammensetzung, denn 1 Vol. Chlor verbindet sich mit 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Chlorwasserstoff, während 1 Vol. Sauerstoff sich mit 2 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Wassergas vereinigt.

Wenn Chlorwasserstoff durch Kalium, Natrium oder Silber zersetzt wird, tritt 1 At. dieser Elemente an die Stelle eines At. Wasserstoff,

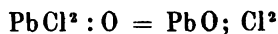


Deshalb nannten wir alle diese Elemente einwerthige (S. 17).

Wird aber Chlorwasserstoff durch Sauerstoff zersetzt, so tritt 1 At. des letzteren an die Stelle von zwei At. Chlor.



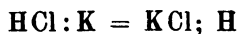
Dasselbe ist der Fall, wenn andere Chlorverbindungen sich in Oxyde verwandeln.



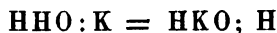
Also sind 2 At. Chlor äquivalent einem At. Sauerstoff; Sauerstoff ist ein zweiwerthiges Element (S. 17).

Deshalb gelten Chlorwasserstoff HCl und Wasser H^2O als Muster (Typen) aller jener zahlreichen Verbindungen, in welchen zwei einwerthige Elemente, oder ein ein- und ein zweiwerthiges enthalten sind.

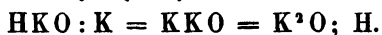
Ihre Zersetzung durch Kalium oder Natrium beweist, dass das Mol. Chlorwasserstoff nur ein Wasserstoffatom, das Wassermolekül deren zwei enthält. Jenem wird der ganze Wasserstoffgehalt durch 1 At. Kalium sofort entzogen:



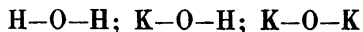
Dem Wasser aber wird zunächst die Hälfte des Wasserstoffs entzogen:



Wird das Kaliumhydroxyd mit einem zweiten At. Kalium erhitzt, so tritt die zweite Hälfte des Wasserstoffs aus, und es bildet sich Kaliumoxyd (Kali).



Die Constitution von HCl , von KCl , NaCl , AgCl u. s. w. ist selbstverständlich; beide einwerthige Atome hängen in Folge ihrer chemischen Anziehung im Mol. der Verbindung zusammen. Ein Sauerstoffatom jedoch muss zwei Anziehungspunkte für den Wasserstoff, das Kalium etc. haben; wir müssen uns das Wasser, das Kaliumhydroxyd und das Kaliumoxyd gleichsam als



denken, d. h. das zweiwerthige Sauerstoffatom als das Bindemittel für die zwei einwerthigen Atome.

Die Säuren, die Basen und die Salze (die Oxysalze) denken wir uns nach Art des Wassers constituirt (S. 24). In

den Säuren steht an Stelle des einen Wasserstoffatoms das Säureradikal:



In den Basen steht an der Stelle desselben ein elektropositives Element (Metall):



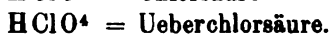
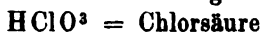
In den Salzen ist der Ersatz ein vollständiger:



Die Verbindungen von Sauerstoff mit Wasserstoff und Chlor (Brom, Jod).

Nur indirekt vermag man die drei Elemente zu verbinden. Dadurch entstehen Körper, welche zu der Klasse der Säuren gehören, und im Allgemeinen leicht zersetzbar sind. Bei diesen Zersetzungen entstehen zuweilen noch viel losere Verbindungen von Sauerstoff und Chlor (Brom, Jod).

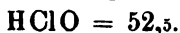
Beim Chlor kennt man vier solcher Säuren:



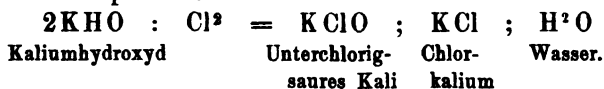
Wegen ihrer Zusammensetzung pflegt man sie auch Oxychlorwasserstoffsäuren zu nennen.

Säuren des Chlors.

Unterchlorige Säure.

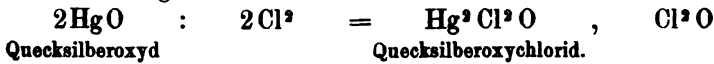


Sie bildet sich durch Einwirkung des Chlors auf verdünnte Lösungen der Hydroxyde von Kalium oder Natrium oder von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron bei niedriger Temperatur.

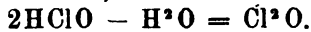


Die Flüssigkeit, welche unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium enthält, bleicht organische Farbstoffe.

Wird amorphes (gelbes) Quecksilberoxyd in der Kälte in trocknes Chlor gebracht, so verwandelt sich dasselbe in ein rothgelbes Gas, welches sich bei -10° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtet.



Das Gas und die Flüssigkeit sind das Anhydrid der unterchlorigen Säure, d. h. letztere minus Wasser,

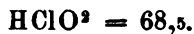


Beide haben einen chlorähnlichen Geruch, zersetzen sich am Licht und beim Erhitzen, in diesem Fall mit einer Explosion, in Chlor und Sauerstoff, und wirken kräftig oxydierend auf sehr viele Körper.

Beide werden von Wasser aufgenommen, wobei unterchlorige Säure entsteht, welche sich in dem Rest des Wassers auflöst. Diese Auflösung ist gelb, oder im verdünnten Zustande farblos. Sie hat den Geruch des Anhydrids und wirkt bleichend. Durch den Einfluss des Lichts oder der Wärme wird sie gleichfalls zersetzt.

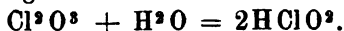
Durch die Wirkung des Chlors auf Kalk entsteht ein wegen seiner Bleichkraft sehr wichtiges Präparat, der Chlorkalk, dessen Wirksamkeit auf seinem Gehalt an unterchlorigsaurem Kalk beruht (s. Kalksalze).

Chlorige Säure.



Erwärmt man ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure mit arseniger Säure (oder Rohrzucker) sehr vorsichtig im Wasserbade bis 60° , so entwickelt sich ein grüngelbes Gas, das Anhydrid der chlorigen Säure, Cl^2O^2 . Es hat einen chlorähnlichen Geruch, ist nicht condensirbar, und zersetzt sich schon bei etwa 60° mit Detonation in Chlor und Sauerstoff.

Bei Berührung mit Wasser entsteht chlorige Säure.

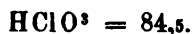


Die Auflösung der chlorigen Säure ist gelb, wird durch Licht oder Wärme zersetzt und wirkt stark oxydierend und bleichend.

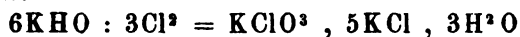
Wird chlorsaures Kali in kalt gehaltene Schwefelsäure eingetragen, und das Gemisch bei Lampenlicht und mit Vermeidung organischer Körper (Kork) im Wasserbade erwärmt, so entwickelt sich ein dem Chlorigsäure-Anhydrid sehr ähnliches, aber durch starke Abkühlung zu einer Flüssigkeit condensirbares Gas. Beide sind ClO^2 , und heissen Chlordioxyd, auch wohl Anhydrid der Unterchlorsäure, allein eine solche Säure existirt nicht, da die Verbindung mit Wasser in Chlorsäure und chlorige Säure zerfällt.

Diese Verbindung zersetzt sich am Licht und beim Erwärmen mit einer Feuererscheinung und so starker Detonation, dass ihre Darstellung die grössten Vorsichtsmassregeln erfordert.

Chlorsäure.



Die Bildung der Chlorsäure ist ein wichtiger Process. Sie erfolgt gleich der der unterchlorigen Säure durch Einwirkung von Chlor auf gewisse Basen, wenn die Temperatur etwas gesteigert und das Chlor bis zur Sättigung hinzugeleitet wird. Zu jenen Basen gehören die dem Kali, Natron, Silberoxyd, Baryt, Kalk entsprechenden Hydroxyde. Leitet man z. B. Chlor in eine Auflösung von Kaliumhydroxyd (Aetzkali), so ist



Chlorsaures Chlor-
Kali kalium.

Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali ist anwendbar; in diesem Fall entweicht Kohlensäureanhydrid.

Aus dem chlorsauren Kali (seine Trennung vom Chlorkalium s. Kalisalze, chlorsaures Kali) bereitet man chlorsauren Baryt, und fällt die Auflösung desselben durch Schwefelsäure; während schwefelsaurer Baryt sich abscheidet, bleibt die Chlorsäure im Wasser aufgelöst. Durch Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure entfernt man das Wasser.

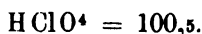
Die Chlorsäure ist eine stark saure farblose Flüssigkeit, die jedoch sehr leicht (durch Staub, Papier u. s. w.) gelb wird und sich zersetzt, überhaupt sehr kräftig oxydirend

wirkt, gewisse organische Körper entzündet, und sich beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure zersetzt.

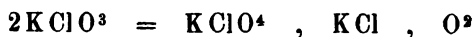
Das Anhydrid, welches Cl^2O^5 sein würde, ist nicht bekannt.

Die chlorsauren Salze, deren wichtigstes das chlorsaure Kali ist, zeichnen sich dadurch aus, dass sie, mit brennbaren Körpern (Schwefel, Phosphor, Kohle u. s. w.) gerieben, geschlagen oder erhitzt, heftig detoniren (s. chlorsaures Kali).

Ueberchlorsäure.

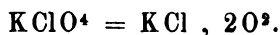


Chlorsaures Kali giebt beim Erhitzen Sauerstoffgas (S. 42). Dabei verwandelt es sich zunächst in ein Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium.



Ueberchlorsaures
Kali.

Sobald $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs entwickelt ist, ist eine stärkere Hitze erforderlich, um die Gasentwicklung wieder in Gang und zu Ende zu bringen:



Unterbricht man den Versuch bei jenem Zeitpunkt und behandelt das Salzgemisch mit kaltem Wasser, so löst sich das Chlorkalium auf, und das schwer lösliche überchlorsaure Kali bleibt zurück. Durch Destillation desselben mit Schwefelsäure erhält man die Ueberchlorsäure.

Farblose Flüssigkeit, deren V. G. = 1,78, sehr ätzend, entzündet brennbare organische Körper (Papier, Alkohol), wird beim Aufbewahren gelb und zersetzt sich von selbst und beim Erwärmen mit Explosion, wobei Chlor und Sauerstoff frei werden.

An der Luft verbreitet sie weisse Nebel, erhitzt sich mit Wasser, und bildet mit demselben ein festes krystallisirtes aber zerfliessliches Hydrat, $\text{HClO}^4 + 2\text{aq}$, welches bei 50° schmilzt und organische Körper verbrennt. Selbst dieses

Hydrat erhitzt sich mit Wasser, bildet also eine noch wasserreichere Verbindung.

Das Anhydrid der Ueberchlorsäure würde Cl^2O^7 sein, ist aber unbekannt.

Die Säuren des Chlors sind lockere Verbindungen; sie zersetzen sich leicht, oft mit grosser Heftigkeit. Alle ihre Salze geben beim Erhitzen Sauerstoff und ein Chlorid; sie detoniren mit brennbaren Körpern beim Reiben, Schlagen oder Erhitzen. Die Säuren und ihre Salze zersetzen sich mit Chlorwasserstoffsäure, wobei (oft neben anderen Produkten) Chlor frei wird.

Säuren des Broms.

Unterbromige Säure, HBrO , und Brömsäure, HBrO^3 , sind die einzigen bis jetzt bekannten Glieder der Reihe, und nach Bildung und Eigenschaften den Säuren des Chlors höchst ähnlich.

Beim Auflösen von Brom in Kaliumhydroxyd (Kalilauge) ist der Vorgang wie beim Chlor:



Säuren des Jods.

Es existirt wenigstens eine niedere Sauerstoffverbindung, ist aber noch nicht genau untersucht.

Jodsäure, HJO^3 , entsteht ähnlich der Chlor- und Bromsäure, durch Auflösen von Jod in wässerigem Kaliumhydroxyd:



Das schwerlösliche jodsaure Kali lässt sich durch Wasser vom leichtlöslichen Jodkalium trennen. Fällt man eine Auflösung des ersteren mit einem Barytsalz, so schlägt sich jodsaurer Baryt nieder, und digerirt man diesen mit Schwefelsäure und Wasser, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt

ab und die Jodsäure bleibt im Wasser aufgelöst. Direkt entsteht sie beim Erhitzen von Jod mit Salpetersäure.

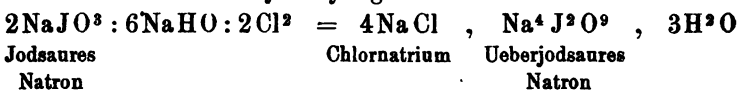
Beim Verdampfen ihrer Lösungen bildet sie farblose Krystalle. Sie ist leicht löslich, stark sauer, giebt über 100° Wasser und verwandelt sich in Jodsäureanhydrid, J^2O^5 .



Letzteres ist fest, weiss, und zersetzt sich in höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff.

Jodsäure und ihre Salze werden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt; das freigewordene Jod lässt sich durch Stärkekleister nachweisen (S. 38).

Ueberjodsäure, HJO^4 oder vielleicht H^5JO^6 . Bildet sich, wenn Chlor in eine heisse Auflösung von jodsaurem Natron und Natriumhydroxyd geleitet wird.



Das überjodsaure Natron schlägt sich als ein weisses krystallinisches Salz nieder. Mit seiner Hülfe stellt man überjodsaures Silber dar, welches durch Wasser in freie Ueberjodsäure und ein basisches Salz zerfällt.

Aus der stark eingedampften Auflösung krystallisirt die Säure, welche beim Erhitzen in Wasser, Sauerstoff und Jodsäureanhydrid zerfällt.

Schwefel.

Atom = S = 32 (Gas-V. G.).

Mol. = S^2 = 64.

Der Schwefel findet sich im freien Zustande in jüngeren geschichteten Gesteinen (Südküste Siciliens u. s. w.), als Absatz heisser schwefelwasserstoffhaltiger Dämpfe in alten vulkanischen Krateren (Solfataren) und heisser Quellwässer (z. B. Aachen). Eerner in chemischer Verbindung mit Metallen (Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Silber), und in Form schwefelsaurer Salze (Gips ist wasserhaltiger, Anhydrit wasserfreier schwefelsaurer Kalk).

Der natürliche Schwefel wird durch Ausschmelzen und Destilliren gereinigt.

Gelb, spröde, Nichtleiter der Elektrizität, schmilzt bei 111° zu einer gelben Flüssigkeit, löst sich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chloroform, flüssigen Kohlenwasserstoffen u. s. w. auf. Aus einer solchen Auflösung krystallisirt er in durchsichtigen Rhombenoktaedern (zweigliedrigen Krystallen), deren V. G. = 2,07 ist. Der natürliche Schwefel hat dieselbe Form. Auch wenn geschmolzener Schwefel erstarrt, krystallisirt er, allein er bildet dann durchsichtige rhombische Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems, deren V. G. = 1,96 ist, welche indessen nur kurze Zeit sich unverändert erhalten. bald trübe werden und dann aus einem Aggregat von Rhombenoktaedern bestehen.

Der Schwefel ist also dimorph, d. h. er hat zwei ganz verschiedene Krystallformen, mit denen auch Unterschiede in anderen Eigenschaften (z. B. Dichte) verknüpft sind.*)

Geschmolzener Schwefel ist zwischen 150° und 250° dickflüssig; in diesem Zustande rasch abgekühlt, ist er braun, bleibt lange weich, hat ein V. G. = 1,93 und ist in den zuvor genannten Lösungsmitteln unlöslich. Es ist amorpher Schwefel, der aber unter verschiedenen Umständen wieder in den gewöhnlichen Zustand zurückkehrt.

Bei 450° siedet der flüssige Schwefel und verwandelt sich in ein dunkelrothgelbes Gas. Das V. G. desselben ist = 32 (also 1 Vol. Schwefelgas zweimal so schwer als 1 Vol. Sauerstoffgas), oder, bezogen auf Luft, = 2,2. Diese normale Dichte erlangt der Schwefeldampf jedoch erst bei 800° ; bei weniger hoher Temperatur ist er dichter, und beim Siedepunkt des Schwefels = 96 (6mal schwerer als Sauerstoffgas), oder, auf Luft bezogen, = 6,6.

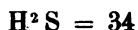
Lässt man Schwefel in Destillationsgefäßen sieden, und den Dampf in Räume treten, deren Temperatur niedriger als der Schmelzpunkt des Schwefels ist, so geht er unmittelbar in den festen Zustand über. Er erscheint dann als ein feines gelbes Pulver (Schwefelblumen), welches aus krystallinischem und amorphem Schwefel besteht.

*) Einleitung S. 4.

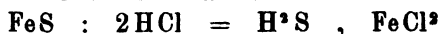
Der Schwefel verbrennt an der Luft mit blauer Flamme, wobei er mit dem Sauerstoff das durch seinen Geruch ausgezeichnete Anhydrid der schwefligen Säure bildet.

Anwendung hauptsächlich zur Fabrikation des Schießpulvers und der Schwefelsäure.

Schwefelwasserstoff.



Darstellung durch Behandlung von Schwefeleisen mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure.



Schwefeleisen

Eisenchlorür

Statt der Chlorwasserstoffsäure dient auch Schwefelsäure.



Schwefelsaures

Eisenoxydul

Farbloses Gas von intensivem Geruch (nach faulenden Eiern, weil es unter ihren Fäulnissprodukten auftritt), und giftiger Wirkung auf den Organismus. Lässt sich durch einen sehr starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei hohen Kältegraden erstarrt. Durch einen brennenden Körper entzündet, verbrennt es mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas erfordert $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas zur Verbrennung; ein solches Gasmengenge, durch einen brennenden Körper oder den elektrischen Funken entzündbar, ist ein ebenso heftig detonirendes Knallgas, wie das aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas.

Erhitzt man Zinn oder Blei in Schwefelwasserstoffgas, so wird es zersetzt; es bildet sich Schwefelzinn oder Schwefelblei, und das zurückbleibende Wasserstoffgas nimmt denselben Raum wie das angewandte Vol. Schwefelwasserstoffgas ein. Nun wiegt 1 Vol. des letzteren 17 und enthält 1 Vol. Wasserstoffgas = 1 welches mithin verbunden war mit $\frac{1}{2}$ Vol.

Schwefelgas

= 16.

Oder 1 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Wasserstoffgas verbinden sich zu 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas.

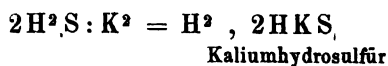
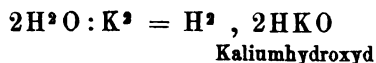
Wasser löst sein 2—3faches Vol. vom Gase auf (weil man es als Gas über warmem Wasser sammelt). Die Auflösung, Schwefelwasserstoffwasser, hat den Geruch des Gases, reagirt sauer und zersetzt sich an der Luft, indem Schwefel abgeschieden wird. Sie dient zur Fällung von Metallen bei analytischen Untersuchungen. Quellwässer, welche Schwefelwasserstoff enthalten, heißen Schwefelquellen (Aachen, Baden, Aix u. s. w.). Schwefelwasserstoff strömt in manchen vulkanischen Gegenden mit heissen Wasserdämpfen aus der Tiefe, bildet sich aber auch bei der Fäulniss organischer Stoffe, wenn dieselben Schwefel enthalten oder mit Kohlensäure, Wasser und schwefelsauren Salzen in Berührung kommen. Immer verräth es sich durch seinen Geruch und durch die schwarze oder braune Farbe, welche Silber, Bleiweiss u. s. w. bei Berührung mit ihm annehmen.

Schwefelwasserstoff und Wasser sind analoge Verbindungen.



1 Vol. enthält in Gasform 1 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff oder Schwefelgas. Das Schwefelatom hat gleich dem Sauerstoffatom die Fähigkeit, sich mit zwei Wasserstoffatomen zu verbinden, der Schwefel ist mithin, gleich dem Sauerstoff, ein zweiwerthiges Element.

Obgleich das Wasser neutral, Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von jenem schwach sauer reagirt, so ist ihr Verhalten zu stark elektropositiven Elementen doch analog. Wenn man Kalium auf Wasser wirft, oder es in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so wird unter Feuererscheinung Wasserstoffgas frei.



Die beiden Körper HKO und HKS, welche nach Art

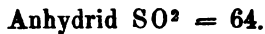
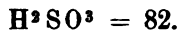
des Wassers gebildet sind, sind stark ätzend, alkalisch, es sind Basen; jenes ist eine Oxybasis, dieses eine Sulfobasis.*)

Säuren des Schwefels.

Obgleich der Schwefel ein brennbarer Körper ist, d. h. dem Sauerstoff oder Chlor gegenüber ein elektropositives Element darstellt, spielt er gegen Wasserstoff und andere elektropositive Elemente (Metalle) die Rolle eines elektronegativen Körpers.

Beim Verbrennen des Schwefels in Luft oder Sauerstoff entsteht das Anhydrid der schwefligen Säure, SO^2 , ein zweiwerthiges Radikal, welches durch direkte Aufnahme von Sauerstoff in SO^3 , das Anhydrid der Schwefelsäure, übergeht, bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser aber letztere selbst, H^2SO^4 , bildet. Auch bei der Oxydation von Schwefelwasserstoff entsteht diese wichtige Säure unter gewissen Umständen.

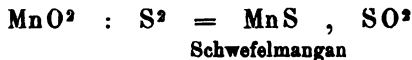
Schweflige Säure.



Das Anhydrid entsteht direkt durch Verbrennung des Schwefels in Luft oder Sauerstoff, durch Erhitzen von Schwefelmetallen bei Luftzutritt. Ferner beim Erhitzen von Schwefelsäure mit Metallen (Kupfer, Quecksilber, Silber).



Oder beim Erhitzen von Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Schwefel.



Das Anhydrid der schwefligen Säure ist ein farbloses

* Einleitung S. 26.

Gas von bekanntem eigenthümlichem stechendem Geruch, V. G. = 32, oder, auf Luft bezogen, = 2,2, hat also dieselbe Dichte, wie Schwefelgas in hohen Temperaturen; 1 Vol. bei der ist doppelt so schwer als ein gleiches Vol. Sauerstoffgas.

1 Vol. Schwefelgas	= 32
2 „ Sauerstoffgas	= 32
<hr/>	
= 2 „ Schwefligsäuregas	= 64

1 Vol. des Gases enthält 1 Vol. Sauerstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefelgas, verdichtet zu 1 Vol.

Brennende Körper erlöschen in ihm. In der Glühhitze ist es unzersetzbar.

Durch Abkühlung auf -15 bis 20° oder durch Compression auf ein Drittel seines Volums wird das Gas flüssig; lässt man diese schon bei -10° siedende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,4 ist, verdunsten, so erzeugt sie hohe Kältegrade und wird dabei selbst zum Theil fest.

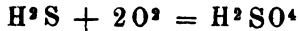
Das Gas des Schwefligsäureanhydrids löst sich in Wasser auf, wobei die Bildung der Säure H^2SO^3 anzunehmen ist; 1 Vol. Wasser absorbiert bei 0° 80 Vol., bei 15° nur 47 Vol. Gas. Aus einer solchen Lösung scheidet sich bei 0° eine krystallisirte Verbindung ab, welche bei $3^{\circ},4$ schmilzt. Die wässrige Lösung der schwefligen Säure reagirt sauer, zieht an der Luft Sauerstoff an, wodurch sich Schwefelsäure bildet, und zerfällt in verschlossenen Gefäßen bei 200° in Schwefel und Schwefelsäure.

Schweflige Säure bleicht gewisse rothe und gelbe organische Farbstoffe; die ursprüngliche Farbe kehrt aber durch eine stärkere Säure oder mit der Zeit von selbst wieder. Wollen- und Seidenstoffe, Strohwaaren und Korbgeflechte werden durch schweflige Säure gebleicht (geschwefelt).

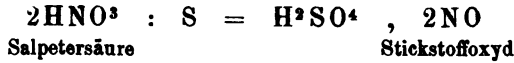
Schwefelsäure.



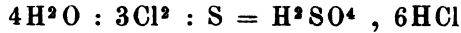
Findet sich in geringer Menge in vulkanischen Gegenden, wo heisse Wasserdämpfe und Schwefelwasserstoff sich entwickeln und ein Theil des letzteren durch den Sauerstoff der Luft direkt oxydirt wird.



Sie bildet sich beim Erhitzen von Schwefel mit Salpetersäure.



Ferner bei der Einwirkung von Chlor und Wasser auf Schwefel.

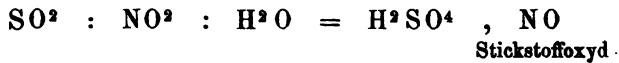


Vor allem aber wichtig ist ihre Bildung aus gasförmiger schwefliger Säure, Wasser und Salpetersäure. Hierbei sind mehrere Processe zu unterscheiden:

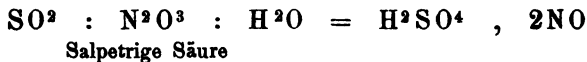
1. $\text{SO}^2 : 2\text{HNO}^3 = \text{H}^2\text{SO}^4, \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\text{NO}^2}$
2. $3\text{NO}^2 : \text{H}^2\text{O} = 2\text{HNO}^3, \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{\text{NO}}$
3. $2\text{NO} : \text{O}^2 = 2\text{NO}^2$

Die Salpetersäure wird zunächst in Stickstoffdioxyd verwandelt; dieses zersetzt sich mit dem Wasser in Salpetersäure, welche von neuem auf schweflige Säure wirkt, und in Stickstoffoxyd, welches durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Stickstoffdioxyd wird, das alsdann durch Wasser wieder zersetzt wird.

Aber ein Theil des Stickstoffdioxyds wirkt auch unter Mithülfe des Wassers direkt auf die schweflige Säure.



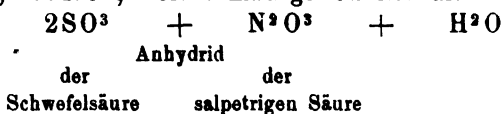
Da Stickstoffdioxyd bei Gegenwart von wenig Wasser Salpetersäure und salpetrige Säure bildet, so muss auch diese letztere zur Bildung der Schwefelsäure beitragen.



Dieser Process wird in grossem Maassstabe (in chemischen Fabriken) ausgeführt. Die schweflige Säure stellt man durch Verbrennen von Schwefel oder durch Glühen natürlicher Schwefelmetalle (Eisenkies = Schwefeleisen, Kupferkies = Schwefelkupfereisen, Zinkblende = Schwefelzink), oder der bei Hüttenprocessen entstandenen Schwefelmetalle (Steine) bei Luftzutritt in besonderen Oefen dar. Das Gas der schwefligen Säure strömt durch eine Anzahl grosser aus Bleiplatten

construirter Räume (Bleikammern), in welche man gleichzeitig Wasserdämpfe und Salpetersäure leitet.*)

Bei diesem Process entsteht ausserdem, wenn Salpetersäure oder Untersalpetersäure überwiegen und es an Wasser fehlt, ein fester krystallisirter Körper, Bleikammerkrystalle genannt, HSNO^5 , welche man gewöhnlich als



betrachtet. Da sie sich beim Auflösen in Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und Stickstoffoxydgas zersetzen, da überhaupt die in den Bleikammern sich bildende Schwefelsäure oft etwas Salpetersäure enthält, so muss sie durch erneuerte Berührung mit schwefliger Säure davon befreit (denitrificirt) werden.

In den Bleikammern sammelt sich eine Auflösung von Schwefelsäure in Wasser (verdünnte Schwefelsäure, Kammer-säure), deren V. G. = 1,5 ist. Durch Erhitzen in Bleipfannen, später in Glas- oder Platinretorten, verdampft man das Wasser und erhält so zuletzt die Schwefelsäure (concentrirte oder englische Schwefelsäure).

Schwefelsäure ist eine farblose Flüssigkeit von Oelconsistenz, deren V. G. = 1,84 (bei 12°) ist; sie verwandelt sich (wenn sie weder Anhydrid noch Wasser enthält) bei 0° in eine feste krystallinische Masse, welche erst bei 10°,5 wieder schmilzt, aber noch weit unter ihrem Erstarrungspunkt flüssig bleiben kann. Sie siedet bei 325° und bildet dann dicke weisse Dämpfe. Sie ist eine der stärksten Säuren, zersetzt eine grosse Zahl von Verbindungen, und wirkt im höchsten Grade ätzend und zerstörend auf alle Theile des Organismus.

Sie zieht aus der Luft Wasser an. Vermischt man sie mit Wasser, so erhitzt sich das Ganze, weshalb das Mischen mit Vorsicht geschehen muss. (Man lässt die Säure als dünnen Strahl in das Wasser fliessen, welches dabei durch Umrühren in fortdauernder kreisförmiger Bewegung

*) Statt der letzteren leitet man auch ein Gemenge von gasförmiger Salpetersäure und Untersalpetersäure ein, welches durch Erhitzen von salpetersaurem Natron mit Schwefelsäure entwickelt wird.

erhalten wird.) Die Wärmeentwicklung und die gleichzeitige Volumverminderung ist eine Folge der chemischen Verbindung der Säure mit Wasser zu Hydraten. Das Gemisch von 100 Th. Schwefelsäure und $18\frac{1}{2}$ Th. Wasser ist ein solches Hydrat, bestehend aus je 1 Mol. beider, $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{aq.}^*)$ welches ein V. G. = 1,78 hat, und bei 4° in den festen krystallisirten Zustand übergeht. Allein auch dieses Hydrat mischt sich noch unter Wärmeentwicklung mit Wasser, und wenn man noch ebensoviel hinzufügt, so ist die Volumverminderung am grössten, so dass offenbar ein zweites Hydrat, $\text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{aq.}$ existirt.

Verdünnte Schwefelsäure hat ein um so geringeres V. G., je mehr Wasser sie enthält. Beim Erhitzen steigt ihr Siedepunkt, während Wasserdämpfe entweichen, allmähig höher, bis er 325° erreicht, wobei die Säure als solche sich verflüchtigt.

Beim Erhitzen von Schwefelsäure mit Schwefel, Kohle, gewissen Metallen entwickelt sich das Anhydrid der schwefeligen Säure (s. diese).

Die käufliche Schwefelsäure enthält ein wenig schwefelsaures Blei aufgelöst, welches sich beim Verdünnen mit Wasser niederschlägt. Für manche Zwecke reinigt man sie durch Destillation.

Durch Verwittern oder Rösten von Eisenkies (Schwefelkies) und Auslaugen stellt man Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) dar. Diesen erhitzt man, wobei er wasserfrei und zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd wird, welches man in thönernen Retorten destillirt, deren Vorlagen ein wenig Wasser oder Schwefelsäure enthalten.

Das Produkt heisst rauchende Schwefelsäure (Nordhäuser Vitriolöl).**) Es ist eine bräunliche ölige Flüssigkeit, deren V. G. = 1,85—1,9, welche an der Luft schwach raucht, und im übrigen die Eigenschaften der gewöhnlichen Schwefelsäure besitzt. Bei 0° setzen sich aus ihr Krystalle ab, welche = $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7$ sind. Man kann sie als $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{SO}^3$ = Schwefelsäure + Schwefelsäure-Anhydrid betrachten.

*) aq statt H^2O , um auszudrücken, dass es als solches, als Hydrat- oder Krystallwasser vorhanden sei.

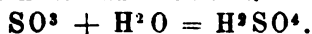
**) Gewöhnlich heisst die Schwefelsäure überhaupt Vitriolöl.

Beim Erwärmen zerfällt die Verbindung in Schwefelsäure und in das Anhydrid derselben.

Die rauchende Schwefelsäure, deren Stärke je nach der Art der Darstellung verschieden ist, raucht an der Luft, weil sich aus ihr stets etwas von dem sehr flüchtigen Anhydrid in Dampfform entwickelt.

Schwefelsäure-Anhydrid. $\text{SO}^3 = 80$. Ein Gemenge von Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas, über schwach glühendes schwammiges Platin geleitet, liefert die Verbindung beider, $\text{SO}^2 + \text{O} = \text{SO}^3$, oder die bisher so genannte wasserfreie Schwefelsäure. Oder man erwärmt rauchende Schwefelsäure (oder die aus derselben erhaltene krystallisirte Verbindung) gelinde in einer Retorte, deren Vorlage stark abgekühlt ist. Das Anhydrid destillirt über und erstarrt zu einer weissen biegsamen krystallinischen Masse, während in der Retorte Schwefelsäure zurückbleibt.

Es verbreitet an der Luft dicke weisse Nebel, weil es schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, und sein farbloser und unsichtbarer Dampf sich mit dem Wasser der Luft zu Schwefelsäure verbindet, die sich, da sie bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist, zu flüssiger Säure verdichtet. Es schmilzt bei $16-20^\circ$ und zerfliesst schnell an der Luft. Das Wasser zersetzt es unter starker Erhitzung, Zischen oder Detonation, wobei Schwefelsäure entsteht.



In starker Glühhitze zersetzt es sich in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas. Sein V. G. in Gasform ist = 40.

Beim Erhitzen des Anhydrids mit Schwefel in verschlossenen Röhren entsteht flüssiges Schwefligsäure-Anhydrid.

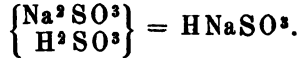
Die Schwefelsäure findet ausgedehnte Verwendung in der Technik (Sodafabrikation etc.), der Pharmacie u. s. w.

Allgemeine Betrachtungen über die Säuren des Schwefels.

Die schweflige Säure und die Schwefelsäure gehören zu den wichtigsten chemischen Verbindungen.

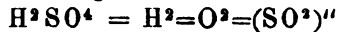
Die schweflige Säure, H^2SO^3 , ist für sich nicht bekannt, wohl aber kennt man viele schwefligsaure Salze,

\dot{R}^2SO^3 und $\ddot{R}SO^3$. Sie selbst scheint beim Freiwerden sofort in das Anhydrid SO^2 und Wasser zu zerfallen. Sie ist eine dihydrische Säure, welche ausser jenen normalen auch saure Salze bildet, wie z. B. saures schwefligsaures Natron =

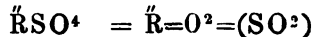
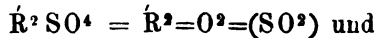


Die schwefligsauren Salze entwickeln auf Zusatz einer stärkeren Säure das durch seinen Geruch kenntliche Anhydrid SO^2 , und wirken, gleich diesem, reducirend, daher sie sich (wenigstens die löslichen) an der Luft allmählig in schwefelsaure Salze verwandeln.

Die Schwefelsäure ist gleichfalls eine dihydrische Säure, deren zweiwerthiges Radikal SO^2 ist:



Die normalen schwefelsauren Salze sind demnach



z. B. das Kalisalz K^2SO^4 und das Barytsalz $BaSO^4$.

Saure schwefelsaure Salze entstehen durch Verbindung der normalen mit der Säure in manchfachen Verhältnissen. So kennt man z. B.

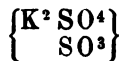


Durch Umkrystallisiren verlieren sie einen Theil Säure und gehen in



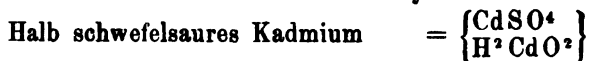
über, welche bei wiederholter Operation endlich das normale Salz geben.

Wird das zweifachsaure Salz mässig stark erhitzt, so zerfällt es sich in Wasser und



welches beim Glühen in das normale Salz und in Schwefelsäureanhydrid zerfällt.

Basisch schwefelsaure Salze bestehen aus dem normalen Salz und der Basis oder dem Anhydrid derselben, z. B.



Die schwefelsauren Salze sind in Wasser löslich, nur die von Baryt, Strontian, Bleioxyd und Quecksilberoxydul sind unlöslich, das Kalksalz (wasserhaltig = Gips) ist schwerlöslich. Daher entsteht in ihren Lösungen durch ein Barytsalz ein (in Säuren unlöslicher) Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

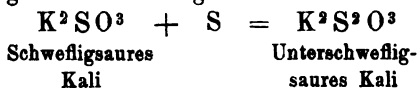
Reihe der Polythionsäuren.

Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff bilden noch eine Zahl von Säuren, deren Mol. jedoch 2, 3, 4 oder 5 At. Schwefel enthält, weshalb sie Polythionsäuren heissen. Alle enthalten 2 At. Wasserstoff, die durch Metalle ersetzbar sind; sie sind also dihydrisch. Sie sind viel leichter zersetzbar als die schweflige und Schwefelsäure (Monothionsäuren), einige sogar in dem Grade, dass sie kaum darstellbar sind.

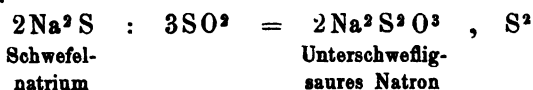
Unterschweflige Säure.

(Dithionige Säure.)

Ihre Salze bilden sich beim Kochen von Schwefel mit der Auflösung eines schwefligsauren Salzes.

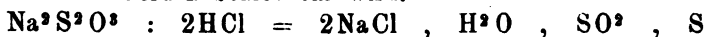


Ferner durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Auflösung von einem Schwefelmetall, wobei sich Schwefel abscheidet.



Wichtig ist ferner ihre Bildung bei der Oxydation von Schwefelalkalien und der Einwirkung von Schwefel auf Alkalien oder deren Carbonate (s. Schwefelkalium).

Setzt man zur Auflösung eines ihrer Salze eine Säure, so wird die unterschweflige Säure zwar frei, zersetzt sich aber schnell, indem Schwefel sich abscheidet und schweflige Säure durch den Geruch bemerkbar wird.



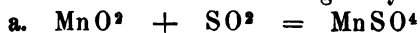
Chlornatrium

Die unterschweflige Säure ist demnach = $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^3$.

Unterschwefelsäure.

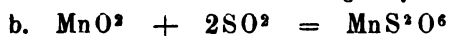
(Dithionsäure.)

Leitet man schweflige Säure durch in Wasser fein zertheiltes Mangansuperoxyd, so erhält man in Folge zweier gleichzeitigen Reaktionen eine Auflösung von schwefelsaurem und von unterschwefelsaurem Manganoxydul.



Schwefelsaures

Manganoxydul



Unterschwefelsaures

Manganoxydul

Je niedriger die Temperatur, um so mehr bildet sich von letzterem. Durch Zusatz von Baryumhydroxyd entsteht eine Auflösung von unterschwefelsaurem Baryt, während schwefelsaurer Baryt und Manganhydroxydul sich abscheiden, und durch Zersetzung jener mittelst Schwefelsäure erhält man die freie Unterschwefelsäure, aufgelöst in Wasser, von welchem man sie durch Verdunsten in gelinder Wärme, zuletzt unter der Luftpumpe befreit.

Sie bildet eine stark saure Flüssigkeit, die beim Erhitzen sich in Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäure zersetzt. Ebenso geben ihre Salze, welche sämmtlich in Wasser löslich sind, beim Erhitzen an und für sich, oder beim Erhitzen ihrer Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure schweflige Säure und Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze.

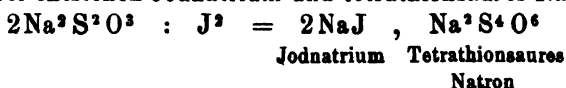
Die Unterschwefelsäure ist = $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^6$.

Trithionsäure.

Ihr Kalisalz bildet sich beim Erwärmen der Auflösung von saurem schwefligsaurem Kali mit Schwefel. Es ist = $K^2S^3O^6$, wonach die Säure = $H^2S^3O^6$ sein würde; sie lässt sich jedoch im freien Zustande nicht erhalten, da sie, durch eine stärkere Säure abgeschieden, in Schwefel, schweflige und Schwefelsäure zerfällt.

Tetrathionsäure.

Eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron löst Jod auf; hierbei entstehen Jodnatrium und tetrathionsaures Natron.



Letzteres wird durch Zusatz von Alkohol niedergeschlagen.

Stellt man in ähnlicher Art das Baryt- oder Bleisalz dar, so kann man daraus durch verdünnte Schwefelsäure die Tetrathionsäure, wenigstens in verdünntem Zustande, abscheiden. Eine solche Auflösung lässt sich etwas concentriren, zersetzt sich später jedoch in ähnlicher Art wie die vorige.

Aus der Zusammensetzung der Salze folgt, dass die Säure = $H^2S^4O^6$ ist.

Pentathionsäure.

Entsteht bei der gemeinschaftlichen Einwirkung von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und Wasser. Auch ihre Auflösung lässt sich bis zu einem gewissen Grade concentriren, ehe sie sich in ähnlicher Art wie die vorige zersetzt. Sie ist = $H^2S^5O^6$.

Alle Polythionsäuren oder deren lösliche Salze, ausgenommen Unterschweifelsäure, geben mit Silbersalzen einen Niederschlag, der im ersten Augenblick weiss ist, sich aber schnell schwärzt; er besteht dann aus Schwefelsilber, welches bei den beiden letzten Säuren mit Schwefel gemengt ist; in der Flüssigkeit ist Schwefelsäure enthalten.

Die Constitution dieser Säuren ist noch problematisch.

Chlorschwefel.

Beide Elemente verbinden sich direkt in mehreren Verhältnissen zu flüssigen Körpern, welche der Ausgangspunkt für die Bildung einer Reihe von Verbindungen mit Sauerstoff (und Wasserstoff) sind, die zum Theil den angeführten Säuren des Schwefels entsprechen.

Selen, Se. Tellur, Te.

Zwei seltene Elemente, welche in Verbindung mit Metallen in der Natur hie und da vorkommen.

Sie reihen sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften einerseits an den Schwefel, andererseits an das Antimon an; sie sind fest, schmelzbar und flüchtig, bilden gasförmige stark riechende Wasserstoffverbindungen von der Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs (also H^2Se , H^2Te) und je zwei Säuren, welche der schwefligen und Schwefelsäure entsprechen. Beide sind zweiwerthig.

Stickstoff.

Atom = N = 14 (V. G.)

Mol. = N^2 = 28.

Vorkommen in der Luft, in Thier- und Pflanzenstoffen und deren fossilen Ueberresten (Steinkohlen), sowie in gewissen sekundären Mineralbildungen, an denen organische Stoffe Theil nehmen (Salpeter).

Man stellt das Stickgas am leichtesten aus der Luft dar, indem man sie ihres Sauerstoffs beraubt, z. B. dadurch, dass man Phosphor in einem abgesperrten Luftvolum verbrennt, und das entstandene Phosphorsäure-Anhydrid durch Wasser entfernt, oder dadurch, dass man sie über glühendes Kupfer leitet, welches sich mit ihrem Sauerstoff zu Kupferoxyd verbindet.

Farbloses permanentes Gas ohne hervorstechende Eigenschaften. Sein V. G. (= 14 gegen H) ist, auf Luft bezogen, = 0,97. 1 Liter = 1,2544 Grm., und 1 Grm. = 707 C. C. (stets

bei 0° und 760 Mm.). Unterhält weder das Verbrennen noch das Athmen.

Die atmosphärische Luft.

Sie ist keine Verbindung, sondern lediglich ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas; 100 Vol. bestehen aus 79 Vol. Stickgas und 21 Vol. Sauerstoffgas (nahezu das Raumverhältniss von 4:1). Manchfache chemische Processe, an denen die Thier- und Pflanzenwelt ebenso wie die Mineralmassen Theil haben, führen ihr fortwährend Sauerstoff zu oder entziehen ihr denselben, stehen aber der Art im Gleichgewicht, dass bei der enormen Grösse der Luftmasse das Verhältniss beider Gase sich nicht merklich ändert. Die Gleichförmigkeit des Gemenges hat ihren physikalischen Grund in der Expansivkraft der Gase.

1 Liter = 1000 C. C. Luft wiegt bei 0° und unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 760 Mm. Höhe 1,293 Grm. Gemäss dem früher angeführten Gewicht vor

1 Liter Wasserstoff	= 0,0896 Grm.	= 1
1 „ Sauerstoff	= 1,4336 „	= 16
1 „ Stickstoff	= 1,2544 „	= 14
ist das V. G. der Luft		= 14,43

1 Grm. Luft nimmt (unter den normalen Bedingungen) den Raum von 773,4 C. C. ein.

Hieraus berechnet sich, dass 100 Gewichtstheile Luft 76,7 Stickstoff und 23,3 Sauerstoff (Verhältniss nahezu 3½:1) enthalten.

Die Luft enthält stets kleine und wechselnde Mengen Wasserdampf und Kohlensäure, und noch geringere Mengen anderer Stoffe, wodurch jene Zahlen etwas Schwankendes erhalten.*)

Den besten Beweis, dass die Luft lediglich ein Gemenge ist, liefert ihr Verhalten zum Wasser. Alles Wasser, welches mit Luft in Berührung steht, löst Luft auf. Da jedoch Stick-

*) Aus diesen Gründen, und weil die Luft als ein Gemenge doch nicht überall und zu jeder Zeit absolut gleich zusammengesetzt ist, erscheint es unpassend, sie zur Einheit der Gas-Volumgewichte zu wählen, wie dies früher geschah.

gas und Sauerstoffgas eine verschiedene Löslichkeit haben, so löst das Wasser sie in einem anderen Verhältniss auf, als das ist, in welchem sie ursprünglich vorhanden waren. Nun lösen 1000 C. C. = 1 Liter Wasser 40 C. C. Sauerstoffgas, aber nur 20 C. C. Stickgas auf, mithin wird die im Wasser aufgelöste Luft reicher an Sauerstoff sein.

100 Vol. der im Wasser aufgelösten Luft können 34 Vol. Sauerstoff enthalten, ein Umstand, der für das Leben der Wasserbewohner von Bedeutung ist.

Die wichtigsten Vorgänge, welche der Luft Sauerstoff entziehen, sind: das Athmen der Menschen und Thiere, die Fäulniss- und Verbrennungsprocesse, und die Oxydation des in verwitterten Mineralmassen enthaltenen Eisen- und Manganoxyduls. Der Ersatz erfolgt durch den Sauerstoff, welchen die grünen Theile der Pflanzen am Licht entwickeln.

Die Zusammensetzung der Luft erfährt man, wenn man aus einem bestimmten Vol. den Sauerstoff durch irgend einen passenden Körper fortnimmt, und das Vol. des zurückbleibenden Stickstoffs misst. Versuche dieser Art heissen eudiometrische, weil man früher glaubte, die schlechte Beschaffenheit der Luft in geschlossenen Räumen voller Menschen, in gefüllten Schulzimmern, Hospitälern, Gefängnissen u. s. w. rühre von einem Mangel an Sauerstoff her, während es feststeht, dass der Gehalt an letzterem kaum je sich ändert, dass aber derartige Luft einer grossen Menge Kohlensäure (und Dämpfen organischer Körper) ihre schlechte Beschaffenheit verdankt.

Zu den besten Mitteln, den Sauerstoffgehalt der Luft (oder eines Gasgemenges überhaupt) zu bestimmen, gehört der Phosphor, der sich mit dem Sauerstoff zu phosphoriger Säure verbindet, welche man durch etwas Kaliumhydroxyd entfernt. Findet nach längerer Zeit keine Volumverminderung mehr statt, so stellt die Differenz der Volume den Sauerstoffgehalt dar. Oder man fügt ein bestimmtes Vol. Wasserstoffgas hinzu und lässt einen elektrischen Funken hindurchschlagen. Indem sich Wasser bildet, vermindert sich das Volum, und, gemäss der Zusammensetzung des Wassers, ist ein Drittel des verschwundenen Volums der im Gasgemenge enthaltene Sauerstoff. 100 Vol. Luft mit 50 Vol. Wasserstoffgas

gemischt, hinterlassen nach erfolgter Verbrennung 87 Vol.; ein Drittel der verschwundenen 63 Vol. = 21 Vol. ist der Sauerstoff der Luft.

Genauere Versuche dieser Art erfordern sorgfältig getheilte (graduirte) Gefässe, Quecksilber als Sperrungsmittel und Correktionen für den Druck, die Temperatur und die Feuchtigkeit der Gase.

Den Wassergehalt der Luft findet man, indem man ein bestimmtes grösseres Luftvolum durch ein zuvor gewogenes Gefäss mit Schwefelsäure leitet. *)

Ueber die Verbrennung in der Luft s. Kohlenstoff.

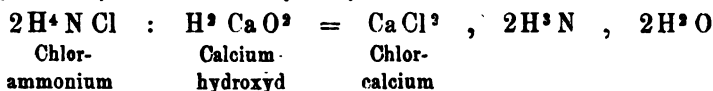
Ammoniak.

$H^3 N = 17.$

V. G. = 8,5.

Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich direkt nicht mit einander, wohl aber, wenn beide bei Zersetzungen gleichzeitig frei werden. So bildet sich Ammoniak bei der trocknen Destillation und bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Körper, sowie beim Erhitzen der meisten stickstoffhaltigen Verbindungen mit starken Basen (den Hydroxyden von Kalium, Natrium, Baryum oder Calcium).

Man stellt es daher durch Erhitzen von Chlorammonium (Salmiak) mit Calciumhydroxyd dar.



Das sich entwickelnde Gas sammelt man über Quecksilber auf.

Das Ammoniakgas ist farblos, von eigenthümlichem Geruch. Es ist 8,5 mal schwerer als Wasserstoffgas, oder sein V. G. ist, auf Luft bezogen, = 0,59; 1 Liter wiegt 0,7616 Grm. Durch Kältemischungen oder starken Druck geht es in den flüssigen Zustand über und bei -80° wird das flüssige fest.

Leitet man Ammoniakgas über glühende Metalle (Eisen,

*) Wegen der Kohlensäure s. diese.

Kupfer), so zerfällt es in ein Gemenge von Stickgas und Wasserstoffgas.

Lässt man durch 1 Vol. Ammoniakgas fortwährend elektrische Funken gehen, so nimmt sein Vol. zu, bis es schliesslich das Doppelte ist. Es ist dann gleichfalls in ein Gemenge seiner Bestandtheile verwandelt. Fügt man diesen 2 Volumen $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlor hinzu und lässt das Ganze über Wasser stehen, so bildet sich Chlorwasserstoffgas, welches sich im Wasser auflöst, und es bleibt $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas zurück.

Leitet man 1 Vol. Ammoniak über glühendes Kupferoxyd, so verbindet sich der Sauerstoff desselben mit dem Wasserstoff zu Wasser und $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas wird frei.

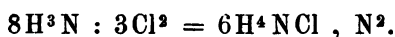
Aus diesen Versuchen folgt, dass im Ammoniak 1 Vol. Stickgas mit 3 Vol. Wasserstoffgas verbunden ist, und dass sich diese 4 Vol. zu 2 Vol. Ammoniakgas verdichtet haben. Dasselbe folgt unmittelbar aus dem V. G. der drei Gase:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Vol. Stickgas} & = & 14 \\ 3 \text{ „ Wasserstoffgas} & = & 3 \\ \hline & & 17 = 2 \text{ Vol.,} \end{array}$$

da 1 Vol. Ammoniakgas = 8,5 ist.

1 Vol. Ammoniakgas enthält also $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas.

Durch Chlor wird es unter Feuererscheinung zersetzt, wobei $\frac{1}{2}$ des Stickstoffs frei wird und Chlorammonium sich bildet.



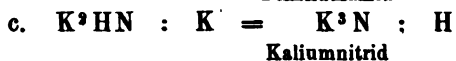
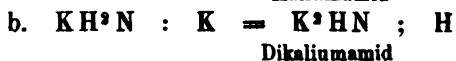
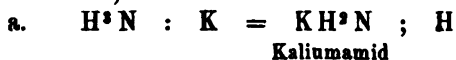
Wasser löst Ammoniakgas in sehr grosser Menge auf; z. B. bei 15° absorbirt 1 Vol. Wasser 727 Vol. des Gases; diese Lösung hat ein V. G. = 0,8858; sie besitzt den Geruch des Gases, reagirt alkalisch, ist ätzend, verliert aber das Ammoniak durch anhaltendes Kochen. Sie findet vielfache Anwendung als Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist, Liquor Ammonii caustici).

Brennende Körper erlöschen im Ammoniakgas; unter geeigneten Umständen verbrennt es selbst in Luft oder Sauerstoffgas (s. Salpetersäure).

Ammoniak, Wasser- und Chlorwasserstoff, die Wasserstoffverbindungen drei-, zwei- und einwerthiger Elemente.

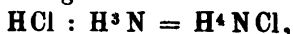
Zu den Wasserstoffverbindungen HCl und H^2O tritt H^3N , das Ammoniak. Der Stickstoff ist mithin, gegenüber dem Wasserstoff, ein elektronegatives dreiwertiges Element.

Das Vorhandensein von 3 At. Wasserstoff im Ammoniak hat zur Folge, dass ein einwertiges Element, wie Kalium, denselben in drei Intervallen ersetzt, während es beim Wasser in zweien, bei Chlorwasserstoff auf einmal geschieht.



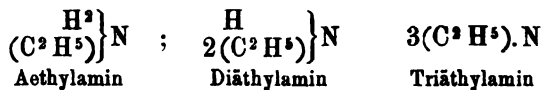
Allerdings ist die mittlere Verbindung bisher noch nicht mit Sicherheit dargestellt worden.

Der chemische Charakter des Ammoniaks ist aber ganz verschieden von dem des Chlorwasserstoffs, welches eine Säure, und von dem des Wassers, welches eine neutrale Verbindung ist. Das Ammoniak verhält sich (bei Gegenwart von Wasser) wie eine Basis, und wenn es mit Chlorwasserstoff in Berührung kommt, so vereinigen sich beide zu einem Salz,



dem Chlorammonium (Salmiak).

Die Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak erfolgt besonders leicht durch gewisse zusammengesetzte Radikale organischer Natur, z. B. durch das einwerthige Aethyl C^2H^5 , und auch hier Atom für Atom:



Chlor-Brom-Jodstickstoff.

Ogleich Wasserstoff und Chlor in einem ganz entschiedenen Gegensatz zu einander stehen, tritt doch bei Zersetzungen das eine Element für das andere ein. Zahlreiche orga-

nische Verbindungen liefern bei ihrer Behandlung mit Chlor Substitutionsprodukte dadurch, dass 1 Mol. (2 At.) Chlor darauf einwirkt, 1 At. desselben sich mit 1 At. Wasserstoff des Körpers vereinigt, und das zweite Chloratom an die Stelle des Wasserstoffatoms tritt. Bei stärkerer Einwirkung von Chlor werden 2 oder 3 At. Wasserstoff durch 2 oder 3 At. Chlor ersetzt.

Wirkt überschüssiges Chlor auf Ammoniak oder ein Ammoniaksalz, so entsteht Chlorstickstoff (Trichloramin), NCl_3 , eine gelbe Flüssigkeit, schwerer als Wasser und unlöslich in demselben.

Durch Behandlung derselben mit Bromkalium entsteht Bromstickstoff NBr_3 .

Schüttelt man feinertheiltes Jod mit Ammoniakflüssigkeit, so verwandelt es sich in eine braunschwarze Substanz, Jodstickstoff, NJ_2 (Trijodamin). Unter Umständen erhält man auch ganz ähnliche Verbindungen, wie $\text{N}(\text{H}, \text{J}_2)$, Dijodamin, oder $\text{N}^2(\text{H}^2, \text{J}^2)$, Joddiamin.

Alle diese Verbindungen sind äusserst leicht zersetzbar, sie detoniren beim Reiben, Stoss, Erwärmen mit grösster Heftigkeit, und namentlich ist Chlorstickstoff ein höchst gefährlicher Körper.

Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich nicht miteinander. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser aber entstehen zwei Säuren, salpetrige und Salpetersäure, mittelst deren die übrigen Verbindungen erhalten werden.

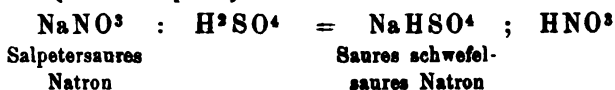
Salpetersäure.

Aktiver Sauerstoff (Ozon) verbindet sich mit Wasser und Stickstoff zu Salpetersäure; deshalb entsteht sie durch den Einfluss elektrischer Funken auf ein feuchtes Gemenge der beiden Gase. Wenn Wasserstoff in atmosphärischer Luft verbrennt, so enthält das Wasser ein wenig Salpetersäure.

Am wichtigsten aber ist ihre Bildung bei der Wirkung des Sauerstoffs auf Ammoniak. Ein Gemenge beider Gase verbrennt mit Hülfe von Platin und unter Bildung von Sal-

petersäure (unter Umständen salpetriger Säure) und Wasser. Das durch Fäulniss organischer stickstoffhaltiger Körper in den oberen Bodenschichten entstandene Ammoniak verwandelt sich durch den Sauerstoff der Luft und bei Gegenwart von Basen in Salpetersäure (s. Salpeterbildung).

Darstellung. Man destillirt ein salpetersaures Salz mit Schwefelsäure, und wählt dazu vorzugsweise salpetersaures Natron (Natronsalpeter).



Die Salpetersäure destillirt und wird in einer abgekühlten Vorlage verdichtet.

Da	Na = 23	2H = 2	H = 1
	N 14	S = 32	N = 14
	3 O 48	4 O = 64	3 O = 48
	<u>85</u>	<u>98</u>	<u>63</u>

so liefern 85 Gth. salpetersaures Natron und 98 Th. Schwefelsäure 63 Th. Salpetersäure, oder 100 Th. jenes Salzes geben 74 Th. Säure.

Früher benutzte man salpetersaures Kali (Kalisalpeter), KNO^3 . Da 1 At. Kalium = K = 39, so wiegt 1 Mol. des Salzes

$$\begin{array}{r} \text{K} = 39 \\ \text{N} \quad 14 \\ 3 \text{ O} \quad 48 \\ \hline 101 \end{array}$$

und man erhielt aus 101 Th. desselben auch nur 63 Th. oder aus 100 Th. 62,4 Th. Säure. Diese geringere Menge und der höhere Preis des Kalisalpeters sind der Grund zur Wahl des Natronsalzes.

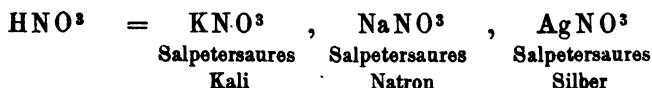
Die Salpetersäure, HNO^3 , ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche neben der Schwefelsäure zu den stärksten und ätzendsten Säuren gehört. Ihr V. G. ist = 1,52, ihr Siedepunkt = 86° ; in sehr niederer Temperatur wird sie fest. Am Licht und beim Kochen wird sie gelb, weil sich ein Theil in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zersetzt. Leitet man ihre Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so erhält man bei sehr hoher Temperatur Stickstoff, Sauerstoff und Wasser.

Sie verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat, welches aus 2 Mol. Salpetersäure und 3 Mol. Wasser besteht, $2\text{HNO}_3 + 3\text{aq}$. Schon aus der Luft zieht sie Wasser an und raucht in Folge dessen schwach. Das Hydrat hat ein V. G. = 1,42, siedet erst bei 123° und ist am Licht und beim Kochen unveränderlich.

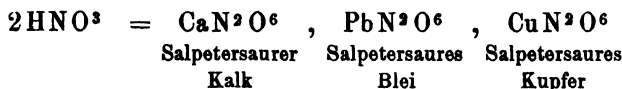
Die käufliche Salpetersäure ist stets wasserhaltig, wie-wohl in verschiedenem Grade. Ihr alter technischer Name ist Scheidewasser, weil sie Silber auflöst, Gold aber nicht, und deshalb zur Scheidung beider Metalle dient.

Die Salpetersäure ist eine oxydirende Säure; sie ver-wandelt Schwefel und schweflige Säure in Schwefelsäure, Phosphor in Phosphorsäure, Kohle in Kohlensäure, wobei meistens Stickstoffoxydgas frei wird. Sie löst die Metalle (ausser Gold und Platin) auf, wobei sich salpetersaure Salze bilden, und in der Regel gleichfalls Stickstoffoxyd frei wird.

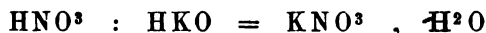
Die Salpetersäure enthält 1 At. Wasserstoff; sie ist mit-hin eine monohydrische Säure. In ihren Salzen ist daher dieses Wasserstoffatom durch ein Aeq. Metall ersetzt. Ist das Metall einwerthig, gleich dem Wasserstoff selbst, so bil-det 1 Mol. Säure 1 Mol. Salz. Z. B.



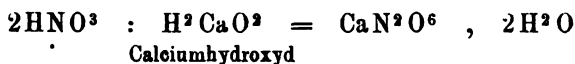
Ist das Metall aber zweiwerthig, so tritt sein Atom in 2 Mol. Säure ein, die es gleichsam verbindet. Z. B.



Bildet sich ein salpetersaures Salz durch die Wechsel-wirkung zwischen der Säure und einer Basis, so geht die Reaktion zwischen je einem Mol. vor sich, wenn die Basis gleichfalls monohydrisch ist. Z. B.

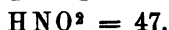


Ist letztere aber dihydrisch (enthält sie ein zweiwerthi-ges Metall), so sind auch 2 Mol. Salpetersäure nöthig. Z. B.



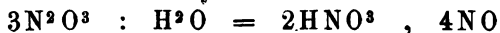
Erwärmen und unter anderen Produkten tritt Chlor auf, so dass das Königswasser gleich diesem wirkt, z. B. viele Metalle, auch Gold (und Platin) auflöst.

Salpetrige Säure.



Ist im freien Zustande unbekannt.

Mischt man 1 Vol. Sauerstoffgas mit 4 Vol. Stickstoffoxydgas und kühlt stark ab, so verdichtet sich eine blaue, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche tief gelbrothe Dämpfe von starkem, stechendem Geruch bildet. Oder man leitet ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd durch ein erhitztes Rohr und sammelt das Produkt in einer abgekühlten Vorlage. Dies ist das Anhydrid der salpetrigen Säure, N^2O^3 . Es ist bei -30° noch flüssig, fängt bei $+2^\circ$ an zu siedeln, zersetzt sich aber dabei in Stickstoffoxyd (NO) und Stickstoffdioxyd (NO^2). Mit Wasser zersetzt es sich zu Salpetersäure und Stickstoffoxyd.



Stickstoffoxyd

Schmilzt man salpetersaures Kali oder Natron, so entstehen salpetrigsaure Salze, während Sauerstoff entweicht. Leichter entstehen sie bei Zusatz von Blei, welches sich in Bleioxyd verwandelt. Selbst Auflösungen von salpetersauren Salzen werden durch feinzertheilte Metalle (z. B. Zink) zu salpetrigsauren.

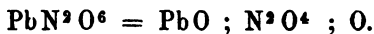
Das salpetrigsaure Kali ist KNO^2 ; es entwickelt, gleich den übrigen, mit Schwefelsäure gelbrothe Dämpfe des Anhydrids. Die Säure ist monohydrisch. Ihre Verbindung mit Schwefelsäure s. S. 65.

Stickstoffdioxyd

(früher fälschlich Untersalpetersäure genannt).



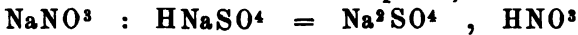
Wird erhalten durch Vermischen von 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Stickstoffoxyd, oder durch Erhitzen von salpetersaurem Blei in einer Retorte



Unter -10° fest, weiss; darüber eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei 25° siedet, und ein durchdringend riechendes gelbrothes Gas bildet, welches um so intensiver gefärbt ist, je höher die Temperatur. Das Gas-V. G. ist bei $120^{\circ} = 23$; bei 0° aber $= 46$, woraus zu schliessen, dass das Mol. der flüssigen Verbindung $= 92$ sei. In 1 Vol. des Gases von 120° ist $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoff enthalten.

Mit Wasser zersetzt sich das Stickstoffdioxyd, und liefert Salpetersäure und Stickstoffoxyd. (Vgl. S. 64.)

Salpetersäure zersetzt sich in höherer Temperatur in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser (S. 79). Wenn man bei Darstellung jener 2 Mol. Salpeter gegen 1 Mol. Schwefelsäure nimmt, so destillirt 1 Mol. Salpetersäure (S. 79). Erhitzt man dann stärker, so wirkt das saure schwefelsaure Salz auf die unzersetzte Hälfte des Salpeters, und es sollte



Schwefels. Natron

allein bei dieser höheren Temperatur zerfällt der grösste Theil des zweiten Mol. Salpetersäure wie angeführt; Stickstoffdioxyd löst sich in der destillirten Salpetersäure auf, färbt sie roth und macht sie stark rauchend. Eine derartige Säure heisst rauchende Salpetersäure. Durch gelindes Erwärmen in einer Retorte entweicht daraus das Stickstoffdioxyd, was gleichfalls ein leichter Weg zu seiner Darstellung ist.

Stickstoffoxyd.

$\text{NO} = 30$ (V. G. $= 15$).

Stickstoffoxyd entsteht, wenn Salpetersäure auf gewisse Elemente, namentlich Metalle, wirkt (S. 80). Man erhält es daher, wenn man z. B. Kupfer mit Salpetersäure erwärmt.



Salpeters. Kupfer

Statt des Kupfers dienen auch Silber oder Quecksilber.

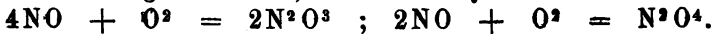
Farbloses, bis jetzt nicht condensirtes Gas, dessen V. G. $= 15$ (gegen Luft $= 1,033$) ist. Wird in 1 Vol. ein Metall (z. B. Natrium) erhitzt, so bleibt $\frac{1}{2}$ Vol. Stickgas übrig. Da nun

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Vol. Stickstoffoxyd} & = & 15 \\ \frac{1}{2} \text{ „ Stickgas} & = & 7 \\ \hline \text{so enthält es } \frac{1}{2} \text{ Vol. Sauerstoffgas} & = & 8. \end{array}$$

Oder 1 Vol. Stickgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Stickstoffoxydgas.

Es unterhält die Verbrennung glühender Kohle und brennenden Phosphors fast ebenso lebhaft wie Sauerstoffgas.

An der Luft bildet es rothe Dämpfe und unterscheidet sich dadurch von allen anderen Gasen. Diese rothen Dämpfe sind das Anhydrid der salpetrigen Säure, oder, bei hinreichender Menge Sauerstoff, Stickstoffdioxyd.

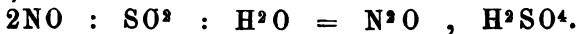


Stickstoffoxydgas löst sich wenig in Wasser, reichlicher in den Lösungen gewisser Metallsalze, z. B. der Eisenoxydulsalze, welche dadurch dunkel gefärbt werden.

Stickstoffoxydul.

$$\text{N}^2\text{O} = 44 \text{ (V. G. = 22)}.$$

Diese niedrigste Oxydationsstufe des Stickstoffs entsteht, wenn dem Stickstoffoxyd die Hälfte des Sauerstoffs entzogen wird. Dies geschieht z. B. durch das Anhydrid der schwefligen Säure, durch Eisen oder Zink, stets bei Gegenwart von Wasser. Dabei entstehen Schwefelsäure oder die Oxyde jener Metalle, und das Vol. des Gases reducirt sich auf die Hälfte.



Oder man erhitzt salpetersaures Ammoniak, welches in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt.



Salpeters. Ammoniak

Farbloses Gas von schwachem Geruch, welches durch einen Druck von 50 Atmosphären flüssig wird; diese Flüssigkeit siedet bei sehr niedriger Temperatur, und wird dabei zum Theil fest.

Das V. G. des Stickstoffoxydulgases ist = 22 (gegen Luft = 1,524).*) Da

*) Stickstoffoxydul und gasförmige Kohlensäure haben genau gleiches V. G.

1 Vol. Stickgas = 14

$\frac{1}{2}$ „ Sauerstoffgas = 8

so sind diese $1\frac{1}{2}$ Vol. verdichtet zu 1 Vol. = 22

Dasselbe ergibt sich aus seiner Bildung aus Stickstoffoxyd, sowie daraus, dass beim Verbrennen von Natrium in dem Gase das Vol. des zurückbleibenden Stickgases dasselbe ist.

Brennende oder glühende Körper, wie Schwefel, Phosphor, Kohle, Metalle, verbrennen im Stickstoffoxydul mit fast gleicher Energie wie in Sauerstoffgas. Mit Wasserstoffgas bildet es eine Art Knallgas.

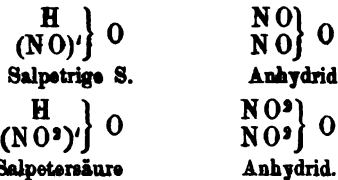
Wasser absorbirt etwa $\frac{1}{3}$ seines Volums vom Gase; man muss es deshalb über warmem Wasser ansammeln.

Das reine Gas wirkt, eingeathmet, aufregend, oder ähnlich dem Chloroform.

Stickstoff und Sauerstoff bilden also fünf Verbindungen, in welchen sich die Sauerstoffmengen = 1:2:3:4:5 verhalten:

N^2O , NO , N^2O^3 , NO^2 (N^2O^4), N^2O^5 .

Die erste, das Stickstoffoxydul, scheint nach neueren Versuchen das Anhydrid einer Säure HNO (Hydronitrosylsäure) zu sein. Die dritte und fünfte sind gleichfalls Säureanhydride, während die zweite und vierte Radikale darstellen.



In H^2N und NO ist also das Stickstoffatom dreierwerthig, in NO^2 fünfwerthig.

Phosphor.

At. = P = 31.

Gas-V. G. = 62. Mol. = P^4 = 124.

Kommt in Form phosphorsaurer Salze im Mineralreich vor; indem dieselben von den Pflanzen aufgenommen werden, gehen sie durch die Pflanzennahrung in den Körper über.

Der unorganische Theil der Knochen besteht aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk; im Harn ist phosphorsaures Natron, phosphorsaure Magnesia etc. enthalten; im Fleisch und Blut, in der Milch und anderen Flüssigkeiten des Körpers findet man phosphorsaure Salze.

Darstellung. Die durch Brennen von organischen Stoffen befreiten Knochen werden, gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure angerührt; unter Entwicklung von Kohlensäure schlägt sich schwefelsaurer Kalk (Gips) nieder, in der Flüssigkeit ist Phosphorsäure (nicht frei von Kalk) enthalten. Man dampft sie ein, setzt Kohlenpulver hinzu, trocknet die Masse aus, und glüht sie in thönernen Retorten. Die Kohle reducirt die Phosphorsäure, und es entwickeln sich Kohlenoxydgas und Phosphordämpfe; letztere verdichten sich in Vorlagen, in denen sich der Phosphor unter Wasser sammelt. Er wird gereinigt und in Formen gegossen.

Fester, gelblichweisser, stark durchscheinender Körper, in der Kälte spröde, bei mittlerer Temperatur weich wie Wachs; V. G. = 1,82. Er schmilzt bei 44° zu einer farblosen Flüssigkeit; hat einen ganz eigenthümlichen (sogenannten knoblauchartigen) Geruch, und stösst an der Luft weisse Dämpfe aus (oxydirt sich und bildet phosphorige Säure); dabei leuchtet er im Dunkeln (woher sein Name). Dieses Leuchten findet nur in sauerstoffhaltigen Gasen statt, und ist also eine Folge seiner Oxydation. Mit Luft und Wasser in Berührung, verwandelt er den Sauerstoff jener in aktiven, der theils frei (als Ozon) auftritt, theils sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet (s. Sauerstoff). Die bei der Oxydation des Phosphors an der Luft freiwerdende Wärme bringt grössere Mengen zum Schmelzen; steigert sie sich bis zu einem gewissen Punkt, so verbrennt der Phosphor mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure-Anhydrid. Er wird deshalb unter Wasser aufbewahrt und erfordert im trocknen Zustande grosse Vorsicht.

Phosphor löst sich in Schwefelkohlenstoff, Schwefelphosphor, Chlorphosphor, weniger leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Steinöl u. s. w.

Wenn flüssiger Phosphor langsam erkaltet, so krystallisirt er in regulären Formen; dieselben Krystalle setzen sich ab,

wenn Phosphor im luftleeren Raume oder in sauerstofffreien Gasen durch mässige Wärme in Gas verwandelt wird; sie entstehen ferner in Lösungen des Phosphors. Sie sind farblos und durchsichtig. Ihnen gegenüber erscheint der gewöhnliche rasch erkaltete Phosphor amorph.

Geschmolzener Phosphor siedet bei 290° ; das Phosphorgas (Phosphordampf) ist farblos und hat ein V. G. = 62 (auf Luft bezogen = 4,3).*)

Wird flüssiger Phosphor einige Zeit einer Temperatur über 200° ausgesetzt, so verwandelt er sich allmählig unter Freiwerden von Wärme in einen festen rothen oder braunen Körper, rothen Phosphor, der eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen ist; am leichtesten erfolgt diese Umwandlung, wenn man Phosphor in zugeschmolzenen, luftleeren Glasröhren über 300° erhitzt.

Der rothe Phosphor ist geruchlos, leuchtet im Dunkeln nicht, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen, hat ein V. G. = 2,18, ist unschmelzbar, verwandelt sich aber unter dem gewöhnlichen Luftdruck (also in offenen Gefässen) bei 300° in Dampf, welcher sich als gewöhnlicher Phosphor verdichtet. Wird er (oder auch gewöhnlicher Phosphor) aber in luftdicht verschlossenen Gefässen anhaltend auf 360° erhitzt, so verdampft ein Theil und bildet beim Erkalten schwarze, mit rother Farbe durchsichtige Krystalle von Metallglanz (vielleicht Rhomboeder), deren V. G. = 2,34 ist.

Hiernach giebt es wenigstens 4 Modifikationen des Phosphors, zwei weisse und zwei rothe, zwei amorphe und zwei krystallisirte.

Der gewöhnliche Phosphor ist ein starkes Gift, der rothe scheint nicht giftig zu sein. Beide dienen hauptsächlich zur Fabrikation der Zündwaaren.

Der Phosphor wurde 1669 von Brandt entdeckt.

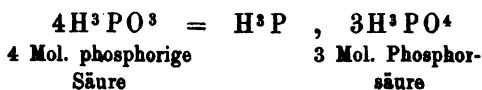
*) Der Phosphor macht eine Ausnahme von dem Gesetz, dass das Atg. eines Elements gleich seinem Gas-V. G. Letzteres sollte = 31 sein, ist aber doppelt so gross, so dass das Mol. des Phosphors nicht = 2, sondern = 4 At. ist. Dies gilt jedoch nur für den freien Phosphor; in seinen gasförmigen Verbindungen ist sein Gas-V. G. = dem Atg. = 31 (s. Phosphorwasserstoff).

Phosphorwasserstoff.

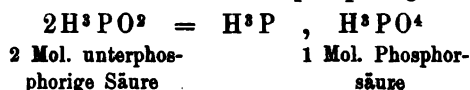
$$\text{H}^3\text{P} = 34.$$

$$\text{V. G.} = 17.$$

Phosphor und Wasserstoff verbinden sich direkt nicht. Man erhält die Verbindung durch Erhitzen von phosphoriger Säure.

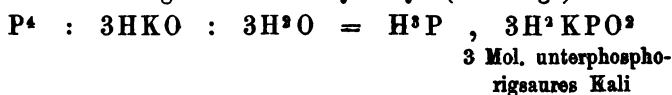


Oder durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure.

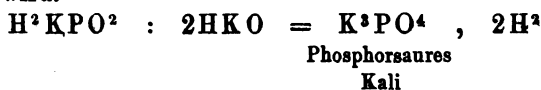


Phosphorwasserstoff entweicht gasförmig, Phosphorsäure bleibt zurück.

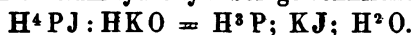
Oder durch Erhitzen von rothem (amorphem) Phosphor mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge).



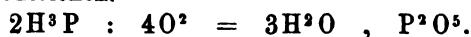
In diesem Fall ist das Gas aber nur im Anfang rein, später entwickelt sich zugleich Wasserstoffgas, weil das unterphosphorigsaure Kali von dem überschüssigen Kaliumhydroxyd zersetzt wird.



Rein und frei von Wasserstoff erhält man es durch Zersetzung von krystallisirtem Jodphosphonium H^4PJ (aus Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff dargestellt) mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur.



Farbloses Gas von phosphorähnlichem Geruch, brennbar mit hellleuchtender Flamme, wobei Wasser und Phosphorsäure-Anhydrid entstehen.



Ein Theil des Anhydrids steigt als ringförmiger weisser

Nebel auf, ein anderer reagirt auf Wasser und bildet Phosphorsäure.

Es wird in der Glühhitze zersetzt, leichter durch glühende Metalle (z. B. Kupfer), es bildet sich Phosphormetall und der Wasserstoff wird frei. Von 1 Vol. des Gases bleiben $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas zurück. Die Gewichtsanalyse ergiebt, dass es 3 Th. Wasserstoff gegen 31 Th. Phosphor enthält. Man nimmt hiernach an, dass 1 Vol. Phosphorgas in dieser Verbindung (und ebenso in allen gasförmigen Phosphorverbindungen) nur halb so viel als im freien Zustande, also nicht 62, sondern 31 wiege. Dann ist

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Vol. Phosphorgas} & = & 31 \\ 3 \text{ „ Wasserstoffgas} & = & 3 \\ \hline = 2 \text{ „ Phosphorwasserstoffgas} & = & 34, \end{array}$$

da 1 Vol. = 17 ist (auf Luft bezogen = 1,175).

1 Vol. des Gases enthält also $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphorgas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Vol. — Dies ist genau so wie beim Ammoniak.

Aus Auflösungen von Gold- oder Silbersalzen schlägt es die Metalle nieder.

Stellt man es aus gewöhnlichem (weissem) Phosphor und Kalilauge oder aus Phosphorkalk (durch Ueberleiten von Phosphordampf über glühenden Kalk bereitet, und Phosphorcalcium enthaltend) und Wasser dar, so entzündet es sich an der Luft von selbst. Man nimmt gewöhnlich an, dass es dann ein wenig von dem Dampf einer phosphorreicherer Verbindung (H^2P) enthalte, welche jene Eigenschaft besitzt, obwohl dies noch nicht ausgemacht ist.

Chlorphosphor.

Phosphortrichlorid, PCl^3 = 137,5. Entsteht direkt aus beiden Elementen unter Feuererscheinung, wobei der Phosphor im Ueberschuss anzuwenden ist. Der Chlorphosphor verflüchtigt sich, und wird in abgekühlter Vorlage verdichtet.

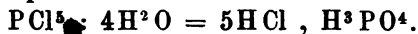
Farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,45 und deren Siedepunkt = 78° ist. Ihr Dampf hat ein V. G. = 68,75.

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ Vol. Phosphorgas} & = & 31 \\
 3 \text{ „ Chlorgas} & = & 106,5 \\
 \hline
 = 2 \text{ „ Chlorphosphorgas} & = & 137,5
 \end{array}$$

Das Phosphortrichlorid sinkt im Wasser zuerst zu Boden, worauf das Ganze sich erhitzt, und in eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure und phosphoriger Säure verwandelt.

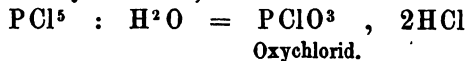
Phosphorpentachlorid, $\text{PCl}_5 = 208,5$. Bildet sich wie das vorige und auch aus ihm durch Einwirkung von überschüssigem Chlor.

Fest, weiss, krystallinisch, an der Luft stark rauchend, gleich dem vorigen von durchdringendem Geruch, in der Wärme, ohne zu schmelzen, flüchtig, mit Wasser Chlorwasserstoff- und Phosphorsäure bildend.



Sein Gas-V. G. ist bei $300^\circ = 52,1$, d. h. 1 Mol. = 4 Vol. Gas, weshalb manche Chemiker annehmen, dass dasselbe ein Gemisch von 2 Vol. Phosphortrichloridgas und 2 Vol. Chlor sei, welche beim Abkühlen sich wieder verbinden.

Wenn es allmählig Wasser anzieht, so verwandelt es sich in Phosphoroxychlorid, PCl_3O .



Eine farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,7, deren Siedepunkt = 110° ist, und die sich gegen Wasser wie das Pentachlorid verhält. In der Kälte erstarrt die Verbindung und schmilzt bei $-1^\circ,5$. In diesem Körper sind 2 At. des einwerthigen Chlors vom Pentachlorid durch 1 At. des zweiwerthigen Sauerstoffs vertreten.



Auch eine gleich zusammengesetzte Verbindung, welche statt des Sauerstoffs Schwefel enthält, ist bekannt.

Säuren des Phosphors und deren Anhydride.

Bei vollständiger Verbrennung des Phosphors entsteht Phosphorsäure-Anhydrid, P_2O_5 , bei unvollständiger Phosphorigsäure-Anhydrid, P_2O_3 . Aus beiden gehen

durch Einwirkung von Wasser die entsprechenden Säuren hervor. Diese bilden sich daher aus der Wirkung von Wasser auf die beiden Chloride, welche ihnen entsprechen (S. 89. 90). Ausserdem giebt es noch eine unterphosphorige Säure, deren Anhydrid unbekannt ist.

Phosphorsäure.



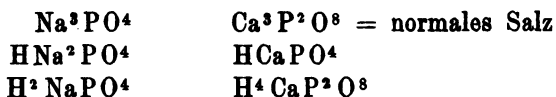
Darstellung durch Erhitzen von Salpetersäure mit allmählig einzutragendem Phosphor oder durch Digestion von Knochenasche (gebrannten Knochen) mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, Verdünnen und Abfiltriren des schwefelsauren Kalks. Die so erhaltenen verdünnten Lösungen der Säure werden durch Abdampfen concentrirt, in Platingefässen stärker (um überschüssige Salpetersäure, resp. Schwefelsäure zu entfernen) und bis zum schwachen Glühen erhitzt. Die geschmolzene Säure bildet beim Abkühlen ein durchsichtiges Glas (glasige Phosphorsäure), aus dessen concentrirter syrupdicker Auflösung sie krystallisirt. Die aus Knochen dargestellte liefert ein nicht vollständig lösliches Glas, wenn sie noch phosphorsauren Kalk enthält.

Die Phosphorsäure bildet zerfliessliche Krystalle, löst sich leicht in Wasser auf, schmeckt stark sauer und fällt Eiweisslösung nicht.

Sie ist trihydrisch, d. h. ihre normalen Salze sind



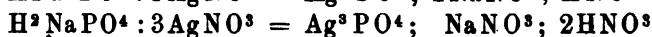
Allein es giebt auch saure Salze, welche man gewöhnlich so entstanden denkt, dass in dem Mol. der Säure nur 2 oder 1 At. Wasserstoff durch Metall ersetzt seien. So kennt man drei Natron- und drei Kalksalze:



Das mittlere Natronsalz ist das gewöhnliche, durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Natron entstehende Salz.

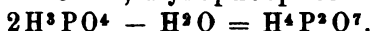
Alle drei Salze geben mit Silbersalzen einen und denselben gelben Niederschlag von normalem phosphorsaurem

Silber, Ag^3PO^4 , weil die Salze HAg^2PO^4 und H^2AgPO^4 durch Wasser zersetzt werden. Dies hat zur Folge, dass bei Anwendung der beiden sauren Salze die Flüssigkeit sauer ist.



Da alle löslichen Phosphate sich gegen das Silbersalz so verhalten, so ist jener gelbe Niederschlag eine allgemeine Reaktion für die Phosphorsäure und ihre Salze.

Wenn Phosphorsäure glühend geschmolzen wird, so treten aus je 2 Mol. die Elemente eines Mol. Wasser aus. Dadurch entsteht eine neue Säure, Pyrophosphorsäure, $\text{H}^4\text{P}^2\text{O}^7$.



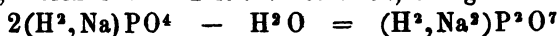
In Wasser aufgelöst, erhält sie sich nur kurze Zeit, denn sie geht durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Phosphorsäure zurück. Wird sie aber durch eine Basis in ein Pyrophosphat verwandelt, so ist sie in dieser Verbindung beständig.

Normale Pyrophosphate entstehen durch Glühen der Phosphate worin 1 At. Wasserstoff; aus 2 Mol. treten die Elemente von 1 Mol. Wasser aus. Durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons entsteht pyrophosphorsaures Natron.



Normales pyrophosphorsaures Natron

Saure Pyrophosphate entstehen durch Erhitzen von Phosphaten, worin 2 oder 4 At. Wasserstoff, auf gleiche Weise.



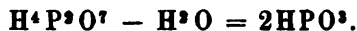
Saures pyrophosphorsaures Natron

Die Pyrophosphorsäure ist also tetrahydriech; ihre 4 At. H sind in den normalen Salzen ganz, in den sauren zur Hälfte durch Metallatome ersetzt.

Die freie Säure fällt Eiweiss nicht; ihre Salze geben mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der stets $\text{Ag}^4\text{P}^2\text{O}^7$ ist.

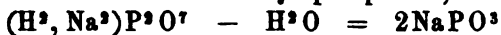
Pyrophosphorsaure Salze werden durch Erhitzen mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 300° (auch durch Säuren oder Alkalien in höherer Temperatur) in Phosphate verwandelt.

Wird Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure stärker geglüht, so treten aus je 1 Mol. die Elemente von 1 Mol. Wasser aus.



Hierdurch entsteht wiederum eine neue Säure, Metaphosphorsäure, HPO^3 , deren Auflösung in Wasser Eiweiss fällt, jedoch bald in Pyrophosphorsäure, zuletzt in Phosphorsäure übergeht.

Auch sie ist beständig in ihren Salzen. Dieselben bilden sich durch Glühen von sauren Pyrophosphaten, z. B.



Metaphosphorsaures
Natron

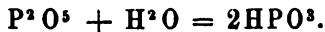
Oder durch Glühen saurer Phosphate, z. B.



Die Metaphosphorsäure ist natürlich monohydrisch.

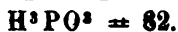
Die Pyro- und die Metaphosphorsäure bilden, je nach ihrer Darstellung Salze, welche bei gleicher Zusammensetzung sehr verschiedene Eigenschaften haben, woraus man auf die Existenz von isomeren Modificationen beider Säuren schließen muss.

Durch Verbrennen von Phosphor in trockenem Sauerstoff (oder Luft) bildet sich Phosphorsäure-Anhydrid, P^2O^5 . Feste, weisse Masse, schnell Wasser anziehend. Erhitzt sich mit Wasser sehr stark, und verwandelt sich in Metaphosphorsäure.

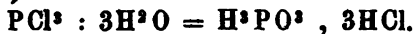


Durch Stehen erleidet diese die zuvor angeführte Veränderung.

Phosphorige Säure.



Entsteht durch Zersetzung von Phosphortrichlorid durch Wasser (S. 90).



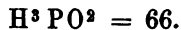
Durch gelindes Erwärmen entweicht die Chlorwasserstoffsäure, und zuletzt bleibt die phosphorige Säure krystallinisch zurück.

Sie schmilzt bei 74° ; in wässriger Auflösung zieht sie Sauerstoff aus der Luft an und wird zu Phosphorsäure; ihre concentrirte Lösung zersetzt sich beim Kochen in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure (S. 88). Sie ist giftig.

Die durch Zerfließen von Phosphor an der Luft entstehende saure Flüssigkeit ist ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure.

Sie reducirt die Auflösungen von Silber und Quecksilber zu Metall. Einer Wasserstoffentwicklung hinzugesetzt, wird sie selbst reducirt, so dass Phosphorwasserstoffgas entweicht. Wenn Phosphor der Luft ausgesetzt ist, oder bei beschränktem Luftzutritt mit fahler Flamme verbrennt, so entsteht Phosphorigsäure-Anhydrid, P^2O^3 , eine weisse, flüchtige, an der Luft selbstentzündliche Masse, welche mit Wasser phosphorige Säure bildet.

Unterphosphorige Säure.



Ihre Entstehung bei der Einwirkung von Phosphor auf Kaliumhydroxyd s. S. 88. Kocht man Phosphor mit einer Auflösung von Baryumhydroxyd, so bildet sich unterphosphorigsaurer Baryt, und durch Zerlegung desselben mittelst Schwefelsäure erhält man die Säure selbst.

Sie bildet eine syrupdicke Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt (S. 88). Eine wässrige Auflösung oxydirt sich an der Luft wenig, reducirt aber ebenfalls die Salze von Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, und wird durch Wasserstoff im Entstehungsmoment gleich der phosphorigen Säure selbst reducirt.

Allgemeine Betrachtungen über den Phosphor.

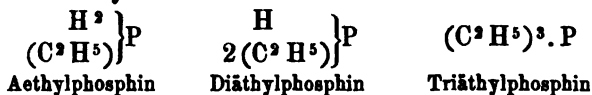
Phosphorwasserstoff und Ammoniak sind nach Atomen und Volumen gleichartige Verbindungen, welche in ihrem chemischen Verhalten wesentliche Analogieen zeigen. In

ihnen ist der Stickstoff gleich dem Phosphor dreierwerthig gegenüber dem Wasserstoff.

Ammoniak verbindet sich mit Jodwasserstoff zu einem Körper, in welchem man (wie später anzuführen ist) das Radikal $\text{NH}^4 = \text{Ammonium}$ annimmt. Es ist also Jodammonium $= \text{NH}^4.\text{J}$.

Ebenso bildet Phosphorwasserstoff mit HJ die Verbindung $\text{PH}^4.\text{J} = \text{Jodphosphonium}$, welche mit der ersten gleiche Krystallform hat.

Gleich wie der Wasserstoff des Ammoniaks durch zusammengesetzte (organische) Radikale ersetzbar ist (S. 77), so auch der des Phosphorwasserstoffs. Durch Eintreten von $\text{C}^2\text{H}^5 = \text{Aethyl}$ entstehen in dieser Art drei neue Körper:



Ja selbst eine aus Ammoniak und Phosphorwasserstoff bestehende Verbindung



ist bekannt.

Alle diese Körper haben verschiedene Analogieen mit dem Ammoniak.

Arsen.

At. = As = 75.

Gas-V. G. = 150. Mol. = $\text{As}^4 = 300$.

Findet sich im freien Zustande (gediegen Arsen), als Schwefelarsen, am häufigsten aber in Form von Arsenmetallen oder Schwefelarsenmetallen in der Natur. Sehr kleine Mengen kommen als arsensaures Eisenoxyd in eisenhaltigen Wassern und deren Absätzen vor.

Man erhält Arsen durch Erhitzen von arseniger Säure mit Kohle.

Es krystallisirt sechsgliedrig in würfelähnlichen Rhomboedern von hellgrauer Farbe und Metallglanz, schwärzt sich jedoch an der Luft, hat ein V. G. = 5,72 und verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne (unter gewöhnlichem Druck) zu schmel-

zen. Sein Dampf hat einen sehr eigenthümlichen (sogenannten Knoblauch-) Geruch, der ein Hauptkennzeichen für Arsen ist. Durch schnelles Erkalten wird es im amorphen Zustande verdichtet und hat dann ein V. G. = 4,7.

Das V. G. des Arsendampfs (150, oder gegen Luft = 10,38) zeigt gleiche Anomalie wie das des Phosphordampfs, 1 Vol. ist = 2 At.; allein in den gasförmigen Arsenverbindungen ist es nur halb so gross, also Vol. = At. = 75.

Arsenwasserstoff.

$H^3 As = 78.$

V. G. = 39.

Die Verbindung entsteht beim Auflösen einer Legirung von Arsen mit Zink oder Zinn in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, oder durch Behandeln von Arsenkalium (-natrium) mit Wasser.

Farbloses Gas von starkem arsenähnlichem Geruch, durch Kälte oder Druck flüssig werdend, dem Ammoniak und Phosphorwasserstoff analog zusammengesetzt. Ist im höchsten Grade giftig. Zersetzt sich schon in schwacher Glühhitze, wobei das Arsen auf Glasflächen als glänzender Spiegel sich niederschlägt. Ist brennbar, und verbrennt mit bläulichweisser Flamme zu Wasser und arseniger Säure, welche als weisser Dampf entweicht.

Arsenwasserstoff bildet sich immer, wenn einer Wasserstoffentwicklung eine lösliche Arsenverbindung hinzugefügt wird. Indem man das Gasgemenge durch ein Rohr leitet, welches man an einzelnen Stellen zum Glühen erhitzt, bilden sich Arsenspiegel, und es lassen sich die kleinsten Mengen Arsen dadurch nachweisen (Arsenprobe von Marsh).

Arsenwasserstoff gehört gleich dem Phosphorwasserstoff dem Typus Ammoniak an, und das Arsen ist gleich dem Stickstoff und Phosphor ein dreiwertiges Element. Dem Arsenwasserstoff entspricht das Arsentrichlorid $AsCl^3$.

Oxyde und Säuren des Arsens.

Nach Analogie des Phosphors bildet das Arsen zwei Säureanhydride



Arsenige Säure.

Man kennt die eigentliche Säure nicht, sondern nur ihr Anhydrid As^3O^3 , welches im Grossen durch Erhitzen von Arseneisen oder anderen Arsenmetallen bei Luftzutritt gewonnen wird, und die Namen weisser Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch führt.

Dieses Anhydrid, die gewöhnlich sogenannte arsenige Säure, krystallisirt in regulären (oktaedrischen) und in zweigliedrigen Formen, ist also dimorph. Seine Krystalle sind weiss, glänzend und gehen beim Erhitzen unmittelbar in geruchlosen Dampf über. Das V. G. dieses Dampfes ist = 198 (gegen Luft = 13,7). Da nun 1 Mol. $\text{As}^3\text{O}^3 = 150 + 48 = 198$ ist, so macht die arsenige Säure eine Ausnahme von der Regel, und ihre Dampfdichte ist doppelt so gross als sie sein sollte.

Wird sie unter einem verstärkten Druck erhitzt, so schmilzt sie zu einem durchsichtigen Glase; dies ist amorphe arsenige Säure, welche in diesem Zustande schmelzbar ist. Mit der Zeit wird das Glas trübe, milchweiss, ja es zeigt selbst Krystallbildung, so dass die Säure von selbst in den krystallisirten Zustand übergeht.

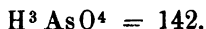
In Wasser ist sie schwer auflöslich; die Auflösung schmeckt metallisch und reagirt schwach sauer. Löst man die amorphe Säure in heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, so scheidet sie sich beim Abkühlen unter Lichtentwicklung in Krystallen aus.

Von Kohle wird sie zu Arsen reducirt, entwickelt deshalb auf glühenden Kohlen den Geruch des Arsendampfes.

Die arsenige Säure ist zwar eine schwache Säure, aber eines der heftigsten metallischen Gifte. Sie findet Anwendung

zur Darstellung schöner aber verwerflicher grüner Farben (s. Kupfersalze).

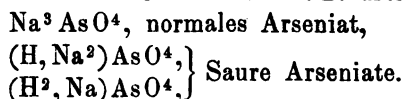
Arsensäure.



Entsteht durch Erhitzen von arseniger Säure mit Salpetersäure. Arsensaure Salze von Kali oder Natron stellt man durch Schmelzen der salpetersauren Alkalien mit arseniger Säure dar.

Aus sehr concentrirter Auflösung krystallisirt ein Hydrat $= 2\text{H}^3\text{AsO}^4 + \text{aq}$, welches sich bei 100° in die Säure verwandelt, die als ein weisses Pulver erscheint. In stärkerer Hitze tritt Wasser aus, und es bleibt ein festes Anhydrid, As^2O^5 , zurück, welches sich beim Glühen in Form von arseniger Säure und Sauerstoff verflüchtigt.

Die Arsensäure ist leichtlöslich in Wasser, stark sauer, und weit weniger giftig als die arsenige Säure. Sie ist trihydri- sch, wie die Phosphorsäure, der sie in der Zusammensetzung vollkommen entspricht, und bildet, gleich dieser, drei Reihen von Salzen. So existiren z. B. drei Natronsalze,



Die arsensauren Salze haben dieselbe Krystallform wie die entsprechenden phosphorsauren, d. h. beide sind isomorph. Auch gegen Silbersalze verhalten sie sich ähnlich; der braune Niederschlag ist stets Ag^3AsO^4 .

Ob die Arsensäure durch Austreten von Wasser sich in Säuren verwandeln könne, die der Pyro- und Metaphosphorsäure entsprechen, ist noch nicht ausgemacht.

Sie wird bei der Darstellung der Anilinfarben benutzt, und deshalb jetzt im Grossen dargestellt.

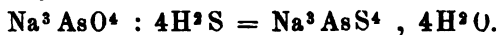
Schwefelarsen.

Es giebt hier drei Verbindungen, AsS , As^2S^3 und As^2S^5 , welche beiden letzteren den Anhydriden der arsenigen und Arsensäure entsprechen.

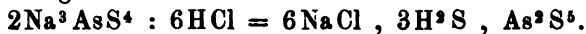
Das Monosulfid, AsS , findet sich als Mineral von schön rother Farbe, zwei- und eingliedrig krystallisirt, und heisst Realgar. Man stellt es künstlich durch Sublimation aus Schwefelarsenmetallen oder durch Schmelzen von arseniger Säure mit Schwefel als eine braunrothe amorphe Masse (rothes Arsenikglas) dar, welche jedoch oft viel arsenige Säure beigemengt enthält. Das Realgar dient in der Feuerwerkerei, namentlich zum Weissfeuer.

Das Trisulfid, As_2S_3 , ist ein gelbes Mineral, heisst Operment (Auripigment, Rauschgelb), wird aus arseniger Säure mit einer grösseren Menge Schwefel, jedoch nicht frei von jener, erhalten, und bildet dann eine gelbe amorphe Masse (gelbes Arsenikglas). Es fällt als gelber Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von arseniger Säure.

Das Pentasulfid, As_2S_5 , erhält man, wenn in eine Lösung von normalem arsensaurem Kali oder Natron Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet wird, wobei ein entsprechendes Sulfarseniat sich bildet.



Auf Zusatz einer Säure fällt das Pentasulfid als gelber Niederschlag.



Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung von Arsensäure oder in die mit einer Säure versetzte Lösung eines arsensauren Salzes, so fällt ein Gemenge von Trisulfid und Schwefel nieder.

Alle drei Verbindungen sind schmelzbar und flüchtig; sie sind brennbar und geben schweflige und arsenige Säure; sie lösen sich in Königswasser, in Alkalien, besonders aber in Schwefelalkalien, wobei sich eigenthümliche Schwefelsalze bilden.

Antimon.

At. = Sb = 120 (oder 122).

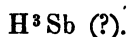
Kommt insbesondere als Schwefelantimon (Antimonglanz) oder in Form mancher Schwefelantimonmetalle vor.

Es wird im Grossen dargestellt entweder durch Rösten des Schwefelantimons und Reduktion des Oxyds mit Kohle und Soda (kohlensaurem Natron), oder durch Schmelzen von jenem mit Eisen, wobei sich Schwefeleisen bildet.

Es ist bläulichweiss, stark metallglänzend und grossblättrig im Bruch; es krystallisirt in Rhomboedern, gleich denen des Arsens, mit welchem es isomorph ist. Es ist sehr spröde, hat ein V. G. = 6,7, schmilzt leicht (etwa bei 450°) und ist in der Glühhitze flüchtig. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich und verbreitet einen weissen Rauch von antimoniger Säure, verbrennt auch wohl mit bläulichweisser Flamme. Aufgelöst wird es nur von Königswasser.

Das Antimon heisst im Handel Regulus Antimonii, und wird zu gewissen Legirungen (Letternmetall, Britanniametall) benutzt.

Antimonwasserstoff.



Man kennt die Verbindung noch nicht im reinen Zustande. Wird Antimonkalium (Antimonzink) mit Chlorwasserstoffsäure, oder wird Natriumamalgam mit Antimonchlorid behandelt, so entwickelt sich ein Gemenge von Wasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas. Dasselbe ist der Fall, wenn einer Wasserstoffentwicklung eine Antimonauflösung hinzugefügt wird. Es verbrennt an der Luft unter Bildung weisser Dämpfe von antimoniger Säure. Mit dem Arsenwasserstoff theilt es die Zersetzbarkeit in der Hitze, giebt also an der glühenden Stelle einer Glasröhre einen spiegelnden Absatz von Antimon, der sich von dem Arsenspiegel dadurch unterscheidet, dass er beim Erhitzen schmilzt, viel weniger flüchtig ist und keinen Geruch verbreitet.

Obgleich die Zusammensetzung des Antimonwasserstoffs nicht bekannt ist, muss das Antimon, seiner grossen Analogie mit dem Arsen halber, wie dieses als ein dreiwerthiges Element betrachtet werden. In der That kennt man Verbindungen von 1 At. Antimon mit 3 At. anderer einwerthiger Elemente (Chlor) oder organischer Atomgruppen (Aethyl, Methyl).

Chlorantimon.

Antimontrichlorid, SbCl_3 , entsteht durch Auflösen von antimoniger Säure oder von Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure; die Flüssigkeit wird destillirt, und nachdem die überschüssige Säure entfernt ist, geht das Chlorid über und erstarrt zu einer krystallisirten weissen Masse. Es schmilzt bei 73° und siedet bei 223° . An der Luft raucht es stark, und zerfliesst. In Wasser erhitzt es sich und gibt einen starken weissen Niederschlag.



Dieses Oxychlorid, sonst auch als $\text{SbCl}_3 + \text{Sb}^2\text{O}^3$ betrachtet (Algarothpulver), wird durch Kochen mit Wasser zuletzt zu Sb^2O^3 (Anhydrid der antimonigen Säure).

Antimontrichlorid ist ein sehr ätzender Körper und wird als solcher benutzt.

Antimonpentachlorid, SbCl_5 , entsteht direkt aus Antimon und Chlor unter Feuererscheinung, oder durch Einleiten von Chlor in das geschmolzene Trichlorid. Es ist eine gelbliche stark rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Trichlorid und Chlor zerfällt, und mit Wasser einen weissen Niederschlag von (Pyro)Antimonsäure giebt.

Oxyde und Säuren des Antimons.

Gleich Phosphor und Arsen bildet auch Antimon zwei Säureanhydride,



Antimonige Säure.

Beim Erhitzen des Antimons an der Luft entsteht das Anhydrid der antimonigen Säure, Sb^2O^3 , welches sich verflüchtigt und hierbei in zwei Formen, regulär und zweigliedrig, krystallisirt, welche denen der arsenigen Säure gleich sind. As^2O^3 und Sb^2O^3 sind also isodimorph. Auch in der

Natur finden sich beide Formen, die reguläre als Senarmonit, die zweigliedrige als Antimonblüthe (Weissspiessglanzerz).

Antimon wird von Salpetersäure leicht oxydirt, aber die antimonige Säure scheidet sich als krystallinisches weisses Pulver ab. Durch längeres Erhitzen und überschüssige Säure verwandelt sie sich zum Theil in Antimonsäure.

Das Anhydrid der antimonigen Säure ist schmelzbar und flüchtig, löst sich nicht in Wasser, jedoch leicht in Chlorwasserstoffsäure auf. Den stärkeren Säuren gegenüber verhält es sich unter dem Einfluss des Wassers wie eine schwache Basis, aber es ist auch zugleich eine schwache Säure, und seine Auflösungen in Alkalien zersetzen sich leicht. Die eigentliche antimonige Säure H^3SbO^3 kennt man nicht.

Es wirkt giftig, in kleiner Menge brechenenerregend, und wird in der Medicin in der Form von weinsaurem Antimonig-säure-Kali (Brechweinstein) vielfach angewandt.

Antimonsäure.

Glüht man Antimon mit salpetersaurem Kali, so entsteht antimonsaures Kali, und digerirt man dasselbe mit Salpetersäure, so schlägt sich Antimonsäure nieder, $Sb^2O^5 + 3H^2O$ oder H^3SbO^4 , welche bei 175° zu $Sb^2O^5 + H^2O$ oder $HSbO^3$ und bei 275° zum Anhydrid Sb^2O^5 wird.

Antimonpentachlorid wird durch Wasser zersetzt; der weisse Niederschlag soll $Sb^2O^5 + 2H^2O = H^4Sb^2O^7$ sein.

Das zuvor erwähnte antimonsaure Kali ist $= KSbO^3$. Es ist krystallinisch und schwer löslich, und ihm sind die übrigen antimonsauren Salze, z. B. $NaSbO^3$, $MgSb^2O^6$ u. s. w. ähnlich.

Schmilzt man $KSbO^3$ mit HKO , so soll sich ein Salz $= K^4Sb^2O^7$ bilden, welches jedoch durch Wasser wieder in jene beiden zersetzt werde. Indessen soll auch das hierbei entstehende antimonsaure Kali $= H^2K^2Sb^2O^7$ sein, d. h. die Elemente von 1 Mol. Wasser gegen $2KSbO^3$ enthalten, und die krystallisirten Salze sollen überhaupt ihm entsprechend, die Salze $RSbO^3$ und $\ddot{R}Sb^2O^6$ aber amorph sein.

Diese Angaben bedürfen noch der Bestätigung. Man hat

darauf die Annahme von Säuremodifikationen gegründet, analog denen der Phosphorsäure,

$\text{HSbO}^3 = \text{Metaantimonsäure}$

$\text{KSbO}^3 =$

$\text{H}^4\text{Sb}^2\text{O}^7 = \text{Pyroantimonsäure.}$

$\text{K}^4\text{Sb}^2\text{O}^7 = \text{normales}$

$\text{H}^2\text{K}^2\text{Sb}^2\text{O}^7 = \text{saures Salz.}$

Indessen kennt man die Salze, welche H^3SbO^4 entsprechen würden, nicht.

Das Anhydrid Sb^2O^5 ist ein gelbliches Pulver, welches beim Glühen in Sauerstoff und eine weisse Verbindung $\text{SbO}^2 = \text{Sb}^2\text{O}^3 + \text{Sb}^2\text{O}^5$ zerfällt.

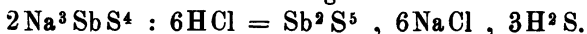
Schwefelantimon.

Antimontrisulfid, Sb^2S^3 , kommt krystallisirt als Antimonglanz vor. Aus der Gebirgsart ausgeschmolzen, wird es in strahligen grauen Massen in den Handel gebracht und heisst Antimonium crudum. Es giebt ein schwarzes Pulver, hat ein V. G. = 4,6 und leitet die Elektrizität. Durch Schmelzen und rasches Abkühlen wird es amorph, giebt dann ein braunes Pulver, hat ein V. G. = 4,26 und ist ein Nichtleiter. Fein zertheilt, und daher von orangerother Farbe, erhält man das amorphe durch Fällung der Auflösung von antimoniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff.

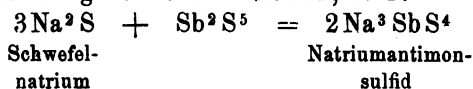
Das Schwefelantimon ist schmelzbar, in starker Hitze flüchtig, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft und löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Trichlorid auf. Von Wasserstoff und von Eisen wird es beim Schmelzen zu Antimon reducirt. Es löst sich in den Schwefelalkalien auf trockenem und nassem Wege zu gelben Schwefelsalzen auf, und wird aus deren Lösung durch Säuren gefällt. Auch in Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich beim Kochen auf; eine solche Auflösung enthält aber neben Schwefelantimonkalium auch antimonigsaures Kali; beim Erkalten scheidet sich ein Theil Schwefelantimon (Mineralkermes) gemengt mit antimoniger Säure, wieder ab.

Antimonpentasulfid, Sb^2S^5 , als officinelles Präparat Goldschwefel (*Sulfur auratum*) genannt. Behandelt man das

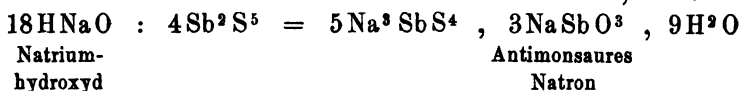
vorige mit Schwefel und einem Alkali (auf trockenem oder nassem Wege), so entsteht ein Schwefelsalz, z. B. Na^3SbS^4 , welches, mit Wasser verbunden, krystallisirt werden kann. Setzt man zur Auflösung desselben eine Säure, so schlägt sich das Pentasulfid mit hellorangerother Farbe nieder.



Es ist dem amorphen Trisulfid sehr ähnlich, zerfällt in der Hitze in dieses und Schwefel, und hinterlässt beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Trichlorid $\frac{2}{3}$ seines Schwefels. Es ist leicht auflöslich in Schwefelalkalien, unter Bildung von Schwefelsalzen, z. B.



Ebenso leicht löst es sich in den Alkalien auf, z. B.



Säuren scheiden aus einer solchen Auflösung die ganze Menge des Pentasulfids wieder ab.

Wismuth.

At. = Bi = 208.

Findet sich im freien Zustande (gediegen Wismuth) und wird aus dem umgebenden Gestein ausgeschmolzen (gesaigert).

Ein röthlichweisses, grossblättriges, starkglänzendes Metall, in der Krystallform mit dem Antimon und Arsen übereinstimmend (isomorph mit ihnen), spröde; V. G. = 9,8. Es gehört zu den leichtflüssigsten Metallen (Schmelzpunkt 265°) und ist in hoher Temperatur flüchtig. Es löst sich am besten in Salpetersäure auf.

Eine Verbindung mit Wasserstoff ist nicht bekannt.

Wismuthtrichlorid, BiCl^3 , stimmt in der Bildung und den Eigenschaften, auch dem Verhalten gegen Wasser vollkommen mit dem Antimonchlorid überein.

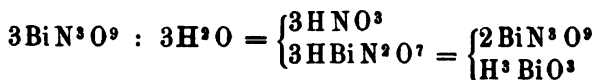
Schmilzt man Wismuth bei Luftzutritt, so verwandelt es sich in Wismuthoxyd. Dasselbe erhält man durch Glühen

von salpetersaurem Wismuth. Ein gelbes Pulver, welches in der Hitze schmilzt, durch Kohle oder Wasserstoff leicht reducirt wird, und aus 2 At. Wismuth und 3 At. Sauerstoff = Bi^2O^3 besteht. Es ist das Anhydrid des Wismuthhydroxyds, H^3BiO^3 , welches weiss ist, und aus Wismuthsalzen durch starke Basen erhalten wird. Durch Erhitzen zerfällt es in das Anhydrid und Wasser. Es ist eine trihydrische Basis.

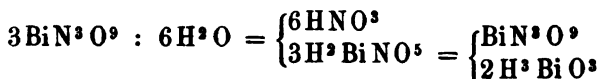
Löst man Wismuth in Salpetersäure auf, so krystallisirt salpetersaures Wismuth, BiN^3O^9 , entsprechend 3 Mol. Salpetersäure.



Die durchsichtigen Krystalle werden durch Wasser zer-
setzt, indem Salpetersäure frei wird, und ein weisser Nieder-
schlag, basisch salpetersaures Wismuth, sich bildet, welches
um so weniger Säure enthält, je grösser die Menge des Was-
sers ist. Z. B.



Oder:



Durch reducirende Einflüsse, insbesondere durch Zinn-
oxydul, wird das Wismuthoxyd zu Wismuthoxydul, BiO ,
ersteres aber zu Zinnsäure. Das Oxydul ist grau und zerfällt
durch Säuren in Wismuth und Wismuthoxyd.

Andererseits verwandelt sich Wismuthoxyd unter dem
Einfluss des Chlors oder der unterchlorigen Säure und bei
Gegenwart von Kali in eine rothe Wismuthsäure, welche
als Anhydrid Bi^2O^5 ist. Letzteres verliert beim Erhitzen
Sauerstoff und geht in eine braune Verbindung, BiO^2 , über,
welche analog der entsprechenden Antimonverbindung als
 Bi^2O^3 , Bi^2O^5 zu betrachten ist.

Schwefelwismuth, Bi^2S^3 , kommt als Wismuthglanz
vor, entsteht beim Zusammenschmelzen beider Körper oder

durch Fällung einer Wismuthlösung durch Schwefelwasserstoff. Auch BiS lässt sich darstellen.

Das metallische Wismuth wird für leicht schmelzbare Metalllegirungen (Clichirmetall) benutzt, das Oxyd ist ein Bestandtheil gewisser Schmelzflüsse bei der Glas- und Porzellanmalerei.

Wismuth und Antimon sind isomorph an sich und in ihren Verbindungen (z. B. Antimonglanz und Wismuthglanz); SbCl^3 und BiCl^3 sind einander höchst ähnlich; die Anhydride Sb^2O^3 und Bi^2O^3 stimmen in ihren Eigenschaften sehr überein, und Sb^2O^5 wiederholt sich in Bi^2O^5 .

Kohlenstoff.

At. = C = 12.

Ein sehr verbreitetes Element; kommt frei vor als Diamant und Graphit, weit häufiger aber als Kohlensäure und als wesentlicher Bestandtheil aller organischen Körper und der ihrer fossilen Ueberreste (Braun- und Steinkohlen).

Der natürlich vorkommende freie Kohlenstoff ist krystallisirt, erscheint aber in zwei Formen (ist dimorph) von sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften:

1. Der Diamant ist Kohlenstoff in den Formen des regulären Systems, spaltet nach dem Oktaeder, besitzt starken Glanz, starke Lichtbrechung, ist durchsichtig, farblos oder verschieden gefärbt, hat ein V. G. = 3,5 und ist der härteste Körper. Er ist ein Nichtleiter der Elektrizität, und wird als werthvoller Edelstein, in kleinen Splittern zum Schneiden und Ritzen des Glases und als Pulver bei seinem eigenen Schleifen gebraucht.

2. Graphit (Reissblei), ein in sechsgliedrigen Formen krystallisirter, blättrig spaltbarer, schwarzer, metallglänzender, weicher und undurchsichtiger Kohlenstoff, dessen V. G. = 2,25, und der ein Elektrizitätsleiter ist. Aus geschmolzenem kohlenstoffreichem Eisen (Roheisen) scheidet sich beim Abkühlen ein Theil Kohlenstoff als künstlicher Graphit (Hohofengraphit) aus; solches Eisen heisst graues Roheisen, und

hinterlässt ihn beim Auflösen in Säuren. Der natürliche Graphit dient zu Bleistiften, Schmelztiegeln u. s. w.

Der Kohlenstoff ist unschmelzbar und nicht flüchtig in der erreichbar höchsten Temperatur. Beim Zutritt der Luft verbrennt er zu Kohlensäure, doch erfolgt die Verbrennung des Graphits und Diamants erst in starker Hitze und am besten in reinem Sauerstoff. Dabei hinterlässt der Diamant nichts, er ist reinster Kohlenstoff; der Graphit aber gewöhnlich etwas Eisenoxyd, Kieselsäure u. s. w. Ausser dem geschmolzenen Eisen kennt man kein Lösungsmittel für Kohlenstoff.

Zersetzt man gasförmige Kohlenstoffverbindungen, so scheidet sich der Kohlenstoff stets amorph (als Russ) aus. Hierher gehören der Kienruss und ähnliche Körper, die aber oft nicht rein sind. Erhitzt man organische, d. h. kohlenstoffhaltige) Substanzen bei Luftausschluss (trockene Destillation), so bleibt eine gewisse Menge ihres Kohlenstoffs als amorphe Kohle zurück, daher dieser Vorgang auch Verkohlung genannt wird. Auf diese Art erhält man Holzkohle aus Holz, Koak aus Stein- oder Braunkohlen. Da aber Holz, Steinkohle u. s. w. stets und wesentlich unorganische Körper (Kali, Kalk, Kieselsäure u. s. w.) enthalten, welche bei ihrem Verbrennen als Asche und natürlich auch in der Kohle zurückbleiben, so ist die Kohle aus jenen Stoffen nicht rein; Kohle aus reinen organischen Verbindungen von C, H und O (z. B. Zuckerkohle) ist frei davon. Aber selbst diese amorphe Kohle ist kein reiner Kohlenstoff, weil sie noch etwas Sauerstoff und Wasserstoff, Thierkohle (z. B. Blutkohle) auch Stickstoff enthält, welche selbst durch langes und heftiges Ausglühen nicht vollständig zu entfernen sind.

Wenn der organische Körper bei seiner Verkohlung nicht schmilzt, so behält die Kohle seine Struktur, so beim Holz und den mageren Steinkohlen; schmilzt er aber, wie z. B. Zucker, fette Steinkohle (Backkohle), so bildet die Kohle eine schwammige, oft metallglänzende lockere Masse.

Eine wichtige physikalische Eigenschaft der amorphen Kohle ist ihre Fähigkeit, Gase und Dämpfe zu absorbiren und zu verdichten, wodurch sie sogar zu einem Mittel wird, Gasmengene selbst unter Explosion zu verbinden. In Folge

dieser Eigenschaft enthält sie für gewöhnlich Luft und Wasserdampf in ihren Poren verdichtet.

Eine andere physikalische Eigenschaft (Oberflächen-Anziehung) der Kohle ist die, gewisse Stoffe aus Flüssigkeiten anzuziehen, insbesondere Farbstoffe, riechende und faulende Substanzen; diese Anziehung, welche selbst schwächere chemische Verbindungen zersetzt, macht die Kohle fähig, Flüssigkeiten zu klären und zu entfärben, trübes riechendes Wasser trinkbar zu machen,*) Branntwein zu entfuseln, Fleisch aufzubewahren u. s. w. Sehr wichtig ist Knochenkohle (Beinschwarz) zur Entfärbung der Zuckerauflösungen.

Die amorphe Kohle theilt sonst die chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs; je feiner sie vertheilt, je lockerer sie ist, um so leichter ist sie entzündlich (Zunder), während Holzkohle und Koak, wenn sie lange im Glühen erhalten worden, sehr dicht werden, und dann schwer brennbar sind. Gewöhnliche Pflanzen- und Thierkohle hinterlässt beim Verbrennen Asche, Knochenkohle (d. h. in verschlossenen Gefässen verkohlte Knochen) hinterlässt Knochenasche (phosphor- und kohlensauren Kalk).

Ausser dem Wasserstoff und Sauerstoff giebt es kein Element, dessen Verbindungen zahlreicher wären, als der Kohlenstoff. Fast alle diese Verbindungen sind sogenannte organische, d. h. sie sind es, welche den Thier- und Pflanzenorganismus zusammensetzen; sie heissen organisch ihres Vorkommens wegen. Aus ihnen entstehen durch manchfache Reaktionen zahllose andere Kohlenstoffverbindungen, welche ihrer Abstammung wegen gleichfalls organische heissen. Es ist für jetzt nothwendig, alle diese Körper einen besonderen Abschnitt der Chemie, die organische, bilden zu lassen, und ihr Studium erst dann zu beginnen, wenn man die wichtigsten übrigen Körper, die Grundlage der unorganischen Chemie, kennt, obgleich die wissenschaftliche Betrachtung und Erforschung aller auf den nämlichen Grundlagen beruht.

*) Das Trinkwasser wird auf Schiffen in Fässern aufbewahrt, welche innen verkohlt sind.

Oxyde des Kohlenstoffs.

Kohlensäure.

$$\text{CO}^2 = 44.$$

$$\text{V. G.} = 22.$$

Wenn Kohlenstoff in irgend einer Form (krystallisirt oder amorph) verbrennt, so bildet sich Kohlensäure. Sie entsteht mithin beim Verbrennen organischer Körper überhaupt, gleichwie bei deren Fäulniss und beim Athmungsprocess.

In sehr grosser Menge entwickelt sich Kohlensäure an unzähligen Stellen aus dem Erdinnern, oft für sich, oft mit Quellen gemeinsam ausströmend (Kohlensäuerlinge).

Hieraus folgt, dass alle Gewässer der Erde und dass die Luft selbst Kohlensäure enthalten.

Unermesslich gross ist die Masse des kohlensauren Kalks, der ganze Gebirge bildet, theils für sich als Kalkstein, theils mit kohlensaurer Magnesia als Dolomit.

Um Kohlensäure rein darzustellen, zersetzt man ein kohlensaures Salz, z. B. kohlensauren Kalk (am besten weissen Marmor) mit einer Säure.



Kohlensaurer Kalk

Chlorcalcium

Farbloses Gas von stechend säuerlichem Geruch und Geschmack, 22 mal schwerer als Wasserstoff, $1\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft (V. G. = 1,52).

Durch eine Compressionspumpe auf $\frac{1}{16}$ seines Volums (bei 0°) zusammengedrückt, wird das Kohlensäuregas flüssig; es ist in diesem Zustande leichter als Wasser. Strömt solche flüssige Kohlensäure in die Luft aus, so wird ein Theil gasförmig, ein anderer in Folge der Wärmebindung fest. Sie bildet dann einen weissen schneeähnlichen Körper, der langsamer verdunstet, und, mit Alkohol oder Aether gemischt, die kräftigste Kältemischung darstellt.

Wenn 1 Vol. Sauerstoffgas durch Verbrennung von eingeschlossenem Kohlenstoff sich in Kohlensäure verwandelt, so bleibt der Raum unverändert. 1 Vol. Kohlensäure enthält mithin ein Vol. Sauerstoff (3 Gth. Kohlenstoff haben sich mit 8 Gth. Sauerstoff verbunden).

1 Vol. Wasser löst nahezu 1 Vol. Kohlensäure (unter dem gewöhnlichen Luftdruck) auf. Unter dem Druck von 2, 3 . . . n Atmosphären ist die aufgelöste Menge auch 1 Vol., allein dasselbe hat das 2, 3 . . . nfache Gewicht von jenem. Kohlensäurehaltiges Wasser hat einen angenehmen Geschmack, und reagirt sauer. Unter stärkerem Druck mit Kohlensäure gesättigt, verliert es beim Aufhören des Drucks den Ueberschuss des Gases unter Schäumen (Moussiren), und auch der Rest dunstet beim Stehen an der Luft grossentheils ab. Solche unter stärkerem Druck entstandene Auflösungen von Kohlensäure sind die natürlichen Kohlensäuerlinge (Selters, Fachingen, Driburg, Bilin etc.), und die durch Gährung bereiteten Schaumweine (Champagner) und manche Biere; durch Einpressen von Kohlensäure in Wasser, ohne oder mit Zusatz von Salzen, in Limonade, stellt man Soda- und Selterswasser, moussirende Limonade u. s. w. dar.

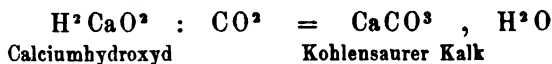
Kohlensäure verlöscht brennende Körper und führt, in grösserer Menge eingeathmet, schnell Erstickung herbei. Da sie sich in Bergwerken, Höhlen, Brunnen, aus der Tiefe hervordringend, oder in Kellern, in denen Wein, Bier, Maische gähren, ansammelt, und wegen ihrer Schwere längere Zeit erhält, so ist das Betreten solcher Orte gefährlich. Man sucht sie, wenn nöthig, durch Luftzug oder in Kalkmilch getauchte Strohbündel zu beseitigen.

Aus kohlensauren Salzen wird sie auf Zusatz von Säuren frei und entweicht als Gas, wodurch ein Aufbrausen (Effervescenz) entsteht. Leitet man sie in Kalk- oder Barytwasser, so entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Kalk oder Baryt.

Auf diese Art findet man leicht, dass die Luft Kohlensäure enthält, bestimmt aber ihre Menge genauer dadurch, dass man ein bestimmtes Luftvolum durch ein Gefäss mit Kalilauge leitet und die Gewichtszunahme derselben ermittelt.

Die Kohlensäure ist eigentlich das Anhydrid einer Säure; sie hat auch keine Wirkung auf die Oxyde (die Anhydride der Basen); aber mit Basen bildet sie kohlensaure Salze. Während sie z. B. von Kalk (trocknem gebranntem Kalk), CaO , nicht aufgenommen wird, entsteht bei Anwendung des

Calciumhydroxyds, der Basis, kohlensaurer Kalk unter Bildung von Wasser.



Die wahre Kohlensäure, eine bis jetzt hypothetische Verbindung, muss also = H^2CO^3 sein, und 2 At. Wasserstoff müssen in den Salzen durch Metall ersetzt sein.

Die Atomgruppe CO, als Vertreterin von H^1 , ist demnach zweierthig.

Kohlenoxyd.

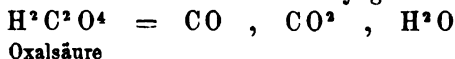
CO = 28.

V. G. = 14.

Wenn Kohlensäure mit glühender Kohle in Berührung kommt, so verwandelt sie sich in Kohlenoxydgas.



Wird Oxalsäure, eine organische Säure, erhitzt, so entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas.



Dasselbe erfolgt beim Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure, welche das Wasser aufnimmt. Die Kohlensäure wird entfernt, wenn man das Gasgemenge durch Kalkmilch (oder Kalilauge) leitet.

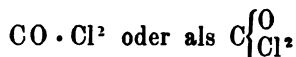
Auch bei der Reduktion von Metalloxyden mit Kohle in der Hitze bildet sich Kohlenoxyd.

Farbloses, permanentes Gas ohne Geruch; V. G. genau gleich dem des Stickgases und des Aethylens. Verbrennt mit blauer Flamme, wobei 1 Vol. des Gases $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff verbraucht, und 1 Vol. Kohlensäure bildet. Mithin enthält 1 Vol. Kohlenoxyd $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff. Diese Verbrennung beobachtet man in Oefen jeder Art, weil die durchs Verbrennen der Kohle entstandene Kohlensäure sich durch die Masse der glühenden Kohlen in Kohlenoxydgas verwandelt, welches durch die eindringende Luft wiederum zu Kohlensäure verbrennt.

Es wirkt, in kleiner Menge eingeathmet, erstickend.

Mit Chlor giebt es im Sonnenlicht eine gasförmige Ver-

bindung, Carbonylchlorid (Chlorkohlenoxyd, Phosgengas), welches als



betrachtet werden kann, und mit Wasser Chlorwasserstoff- und Kohlensäure bildet.

Kohlenwasserstoffe.

Der Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element, d. h. er verbindet sich mit 4 At. Wasserstoff zu einer gesättigten Verbindung. Obwohl diese gleich allen Kohlenstoffverbindungen eigentlich der organischen Chemie angehört, so ist es doch zweckmässig, die wichtigsten und einfachsten Kohlenstoffverbindungen schon hier zu erwähnen.

Die Zahl der Kohlenwasserstoffe ist gross, weil es solche giebt, deren Mol. mehr als 1 At. Kohlenstoff enthält; sie sind gesättigte Verbindungen, wenn sie der Formel $\text{C}^n \text{H}^{2n+2}$ entsprechen.

Wir führen hier nur ein Glied der Reihe $\text{C}^n \text{H}^{2n+2}$, nämlich das Sumpfgas, CH^4 , und eines der Reihe $\text{C}^n \text{H}^{2n}$, nämlich das Aethylen, $\text{C}^2 \text{H}^4$, an, ohne auf deren nähere Beziehungen zu anderen organischen Verbindungen einzugehen.

Sumpfgas, $\text{CH}^4 = 16$. Bildet sich bei der trocknen Destillation und der Fäulniss organischer Körper. Mithin ist es ein Gemengtheil der Gase, welche bei der Destillation von Holz und von Steinkohlen entstehen, gleichwie es in Sümpfen, Kloaken u. s. w. sich häufig in Blasen entwickelt. In manchen Steinkohlenflötzen ist es in Spalten eingeschlossen, und dringt beim Anhauen derselben mit Gewalt hervor, daher sein Name Grubengas.*) An einzelnen Orten strömt es, oft begleitet von flüssigen Kohlenwasserstoffen (Steinöl) aus der Tiefe (die heiligen Feuer von Baku).

Permanentes farb- und geruchloses Gas, kaum löslich in Wasser; V. G. = 8 (gegen Luft = 0,55). Es brennt mit bläulicher Flamme, und zwar erfordert 1 Vol. des Gases 2 Vol.

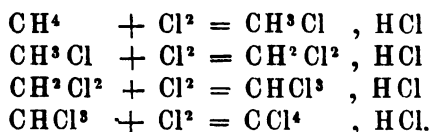
*) Findet sich auch in manchem Steinsalz (Knistersalz).

Sauerstoffgas zur vollständigen Verbrennung, 2 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Kohlensäure bildend. Mithin enthält 1 Vol. Sumpfgas 2 Vol. Wasserstoffgas. Die Verbrennung des Gemenges von Sumpfgas und Sauerstoff geschieht auch durch den elektrischen Funken und ist von einer starken Detonation begleitet, welche, obgleich schwächer, auch erfolgt, wenn ein Gemenge von Gas und Luft mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Noch immer geschehen aus diesem Grunde in Steinkohlengruben Unglücksfälle, wiewohl die Sicherheitslampe (s. Verbrennung) dagegen schützt.

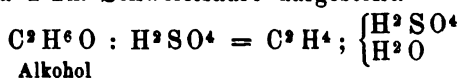
Das Sumpfgas ist eine sehr beständige Verbindung, und selbst wiederholte starke elektrische Funken oder hohe Temperaturen zersetzen es nur zum kleinsten Theil.

Chlor und Sumpfgas wirken im Dunkeln nicht auf einander, wohl aber am Licht, zuweilen unter Explosion.

Es gelingt, den Wasserstoff successiv durch Chlor zu ersetzen:



Aethylen, $\text{C}^2\text{H}^4 = 28$. Bildet sich bei der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Körper, z. B. der Fette, Harze, der fetten Steinkohlen (Backkohlen) neben dem vorigen, und wird durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Thl. Alkohol und 4 Th. Schwefelsäure dargestellt.



Farbloses Gas von schwachem Geruch; V. G. = 14 (genau so schwer wie Stickgas und Kohlenoxyd, gegen Luft = 0,97), wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten, in Kochsalzlösung u. s. w. *) Lässt sich durch starken Druck und in hohen Kältegraden zu einer Flüssigkeit verdichten. Es ist brennbar mit leuchtender Flamme, und setzt bei ungenügendem Zutritt von Sauerstoff

*) Auch von rauchender Schwefelsäure wird es absorbirt, und dadurch von Sumpfgas und anderen Gasen getrennt.

Kohle (Russ) ab. 1 Vol. bedarf zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas, und bildet 2 Vol. Wasserdampf und 2 Vol. Kohlensäure. Folglich enthält 1 Vol. des Gases gleich dem vorigen 2 Vol. Wasserstoffgas (welche mit doppelt so viel Kohlenstoff verbunden sind als im Sumpfgas). Ein Gemenge des Gases mit Sauerstoff oder Luft detonirt beim Verbrennen noch stärker als jenes.

In der Glühhitze zerfällt das Aethylen in Sumpfgas und Kohle, welche sich an den Gefäßswänden absetzt.

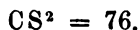
Chlor wirkt ähnlich auf Aethylen wie auf Sumpfgas, namentlich aber vereinigen sich gleiche Vol. beider Gase am Licht zu einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Dieses Verhalten gab dem Aethylen früher den Namen ölbildendes Gas (Elayl). Ein Gemenge von 1 Vol. Aethylen und 2 Vol. Chlorgas verbrennt beim Anzünden mit dunkelrothem Feuer, wobei Chlorwasserstoff gebildet und Kohle als Russ abgeschieden wird.

In dem zur Beleuchtung dienenden Gasgemenge (Leuchtgas), welches durch Destillation von Steinkohlen, Fetten, Harzen, selbst Holz gewonnen wird, ist das Aethylen ein wichtiger Gemengtheil, weil es die Leuchtkraft der Flamme bedingt.

Häufig ist es von noch kohlenstoffreichen Verbindungen begleitet, wie z. B. von Acetylen C^2H^2 und Benzol C^6H^6 , welche an der Leuchtkraft der Flamme wesentlich Theil nehmen.

Chlorkohlenstoff. Die betreffenden Verbindungen gehören zu den organischen.

Schwefelkohlenstoff.



$$\text{Gas-V. G.} = 38.$$

Man leitet Schwefeldämpfe über stark glühende Kohle, und kühlt das gasförmige Produkt gut ab.

Farblose, dünne, stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit, deren V. G. = 1,27, Siedepunkt = 48° ist. Unlöslich in Wasser, unter welchem man sie aufbewahrt.

Sehr leicht brennbar mit blauer Flamme und unter Bildung der Anhydride von Kohlensäure und schwefliger Säure. Der ebenso leicht entzündliche Dampf dieser flüchtigen Verbindung ($2\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft) bildet mit 4 Vol. Sauerstoff ein sehr heftig detonirendes Knallgas, bei dessen Verbrennung 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. schweflige Säure entstehen; 1 Vol. enthält also 1 Vol. Schwefelgas.

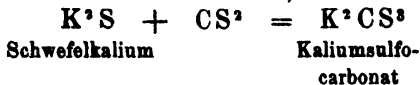
Schwefelkohlenstoff löst Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, manche organische Verbindungen, z. B. Fette, auf, erweicht Kautschuk, und dient derartigen Zwecken, wird aber durch das Einathmen seiner Dämpfe schädlich.

Es entsprechen sich:

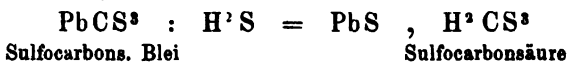
CS^2 und $H^4S^2 = 2$ Mol. Schwefelwasserstoff,

CO^2 und $H^4O^2 = 2$ „ Wasser.

Schwefelkohlenstoff verbindet sich mit elektropositiven Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen, Sulfocarbonate genannt.



Aus solchen löslichen Salzen erhält man durch Fällung mit Metallsalzen unlösliche Sulfocarbonate. Zerlegt man das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, so erhält man die Sulfocarbonsäure.



Dies ist mithin die der Kohlensäure entsprechende Säure jener Salze.

Kohlenoxysulfid CSO, auf verschiedene Art aus CS^2 , z. B. durch die Einwirkung von SO^3 entstehend, ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyan.

Wenn sich ein vierwerthiges Atom Kohlenstoff an ein dreiwerthiges Atom Stickstoff lagert, so entsteht die Atomgruppe Cyan, welche eine Verwandtschaftseinheit frei hat, also einwerthig ist. Das Cyan ist ein zusammengesetz-

tes Radikal, dessen Atom (die kleinste in Verbindungen eintretende Menge) = $CN = 26$,*) dessen Mol. (die kleinste Menge im freien Zustande) = $C^2N^2 = (CN)^2 = Cy^2 = 52$ ist.

Kohlenstoff und Stickstoff verbinden sich nur bei Gegenwart gewisser Metalle (Kalium oder Natrium) in der Glühhitze, wobei Cyankalium oder Cyannatrium entsteht. Dies geschieht z. B., wenn ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle in Stickgas geglüht wird. Auf solche Art entsteht Cyankalium auch in den Eisenhohöfen. Für technische Zwecke wird Potasche, d. h. unreines kohlensaures Kali, mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen oder deren (stickstoffhaltiger) Kohle in der Glühhitze geschmolzen, und das entstandene Cyankalium in Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) verwandelt.

Erhitzt man Cyanquecksilber, so zerfällt es in Quecksilber und Cyan, welches gasförmig entweicht.

Cyan ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem heftigen Geruch; V. G. = 26; wird durch Compression auf $\frac{1}{2}$ seines Volums oder durch Abkühlen bis -18° flüssig und bei -40° fest. Es ist brennbar mit violetter Flamme; 1 Vol. des Gases giebt mit 2 Vol. Sauerstoffgas 1 Vol. Stickgas und 2 Vol. Kohlensäure. 1 Vol. Cyangas enthält also 1 Vol. Stickgas. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man es über glühendes Kupferoxyd leitet. Vom Eisen wird es in der Glühhitze in Stickgas und Kohle zersetzt. Es ist in Wasser ziemlich löslich, aber die Lösung wird bald braun, und es bilden sich eigenthümliche organische Verbindungen.

Als einwerthiges elektronegatives Radical hat das Cyan die grösste Analogie mit dem Chlor. Mit 1 At. Wasserstoff bildet es die Cyanwasserstoffsäure, HCy , welche, gleich den übrigen Cyanverbindungen, weiterhin unter den organischen abgehandelt wird.

Anhang.

Der Verbrennungsprocess.

Jeder chemische Process, welcher mit einer Entwicklung von Licht und Wärme verbunden ist, ist im Allgemeinen ein

*) Gewöhnlich Cy geschrieben.

Verbrennungsprocess. Wenn Kalium in Chlor, Kupfer in Schwefeldampf, Antimon in Chlor sich unter einer Feuererscheinung verbinden, so verbrennen diese Metalle. Im engeren Sinne jedoch heisst Verbrennung die unter Licht- und Wärmeentwicklung erfolgende Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff; die Verbrennung ist dann ein Oxydationsprocess, und dieser Art ist jede Verbrennung in der Luft.

Die meisten Körper verbinden sich erst in höherer Temperatur mit dem Sauerstoff; sie müssen also zuvörderst erhitzt werden, was gewöhnlich durch Berührung mit einem brennenden (oder glühenden) Körper geschieht (Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Kohle). Eisen verbrennt in der Luft mit Funkensprühen, wenn es zuvor zum Weissglühen erhitzt wurde. Je feiner zertheilt aber ein Körper ist, um so leichter ist er brennbar, d. h. um so niedriger ist die Temperatur, bei welcher die Verbindung mit Sauerstoff erfolgt. Eisenpulver, an einem Magnet locker angehängt, verbrennt bei Berührung mit einer Lichtflamme; sehr poröse Kohle (Zunder) erglüht durch einen Funken; ja unter Umständen sind solche fein zertheilte Körper selbstentzündlich (pyrophorisch), wie Eisen, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt, feines Kohlenpulver, fein zertheilter Phosphor.

Bei einem brennenden Körper erhitzen die brennenden Theile die nächstliegenden, und so setzt sich die Verbrennung fort. Dagegen verlöscht ein brennender Körper, wenn man ihm die nöthige Wärme entzieht (glühende Kohle auf einem Metall als gutem Wärmeleiter), was am häufigsten durch Uebergiessen mit kaltem Wasser geschieht; er verlöscht aber auch, wenn man den weiteren Zutritt des Sauerstoffs abhält (Bedecken mit Sand oder Erde) oder ihn in eine Gasart bringt, welche zum Verbrennen untauglich ist (Stickgas, Kohlensäure, schweflige Säure).

Manche Körper verbrennen mit Flamme, andere ohne Flamme. Ist der Körper selbst gasförmig, oder verwandelt er sich bei der Verbrennungstemperatur in Gas (Dampf), oder ist das Verbrennungsprodukt gasförmig, so entsteht eine Flamme. Flamme ist also glühendes Gas. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff sind Gase, Schwefel, Phosphor, Zink werden beim Verbrennen gasförmig; sie verbrennen also

mit Flamme. Eisen und sein Verbrennungsprodukt Eisenoxydoxydul sind nicht flüchtig, daher verbrennt das Eisen ohne Flamme.

Die gewöhnlichen Brennmaterialien sind Kohlenstoff (Holzkohle, Koak), oder kohlenstoffhaltige Gase, d. h. Gemenge von Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und etwas Wasserstoff (Leuchtgas aus Steinkohle u. s. w.) oder es sind organische Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (Holz, Torf, Braun- und Steinkohle, Fette wie Oel, Talg, Stearinsäure, Wachs; ferner Alkohol u. s. w.). In neuerer Zeit dienen auch feste und flüssige Kohlenwasserstoffe als Leuchtmaterial (Paraffin, Steinöl oder Petroleum, Theeröle unter dem Namen Photogen, Solaröl u. s. w.).

Die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe verwandeln sich beim Erhitzen direkt in Gas oder Dampf, welcher durch den Zutritt des Sauerstoffs zu Kohlensäure und Wasser verbrennt; bei den gasförmigen versteht sich dies von selbst. Allein die festen und flüssigen sauerstoffhaltigen Brennmaterialien (z. B. Holz, Steinkohle, Fett), welche an sich nicht flüchtig sind, werden in der Hitze zersetzt, entwickeln brennbare Gase, und diese sind es, welche in der Flamme verbrennen. Bei ihnen und auch bei dem an sich flüchtigen Alkohol nimmt der eigene Sauerstoff an der Verbrennung Theil. Also brennen nicht Holz, Steinkohle, Fett als solche, sondern ihre in der Hitze sich bildenden brennbaren Zersetzungsprodukte. Der Docht der Kerzen und Lampen führt den flüssigen Brennstoff durch seine Capillarität der Flamme dauernd zu.

Auch glühende Gase werden durch gute Wärmeleiter (Metalle) so stark abgekühlt, dass die Verbrennung an der Berührungsstelle aufhört. Deshalb schlägt eine Flamme nicht durch ein feines Drahtnetz, und hierauf beruht Davy's Sicherheitslampe, welche bewirkt, dass ein explosives Gemisch von Sumpf- (Gruben-) Gas und Luft, wie es in Steinkohlengruben sich bildet, nur innerhalb der Lampe verbrennt.

Sehr wichtig ist der Unterschied zwischen leuchtenden und nichtleuchtenden Flammen. Wasserstoff, Sumpfgas, Alkohol verbrennen mit nichtleuchtender Flamme. Dagegen geben Aethylen, Phosphor, Zink hellleuchtende Flammen.

Die Ursache des Leuchtens ist die, dass ein fester Körper in der Flamme ausgeschieden und zum hellen Glühen erhitzt wird. Bei der Phosphorflamme ist es Phosphorsäureanhydrid, beim Zink Zinkoxyd, bei den leuchtenden Flammen kohlenstoffhaltiger Gase ist es stets fein zertheilte Kohle, daher alle gewöhnlichen leuchtenden Flammen an einen kalten Körper Kohle (Russ) absetzen. Deshalb wird jede nichtleuchtende Flamme leuchtend, wenn ein fester Körper darin zum Glühen kommt (Kalk, Platin in der Wasserstofflampe).

Da die Leuchtkraft der gewöhnlichen Flammen von Kohlenstoff herrührt, welcher in der Flamme aufsteigt und an ihrem Rande und an ihrer Spitze verbrennt (wo stets die höchste Temperatur herrscht), so begreift man, dass bei grossem Gehalt an Kohlenstoff oder bei ungenügendem Luftzutritt der ausgeschiedene Kohlenstoff nicht zum Weissglühen gelangt; solche Flammen sind gelb oder roth und führen viel Kohle (als Russ) in die Luft. Jede schlecht construirte Lampe, oder jede, deren Zugglas nicht die richtige Zufuhr an Luft zur Flamme gestattet, geben Belege davon. Durch verstärkten Luftzug verbrennen auch solche Körper mit heller weisser Flamme. Ueberschreitet aber die Menge des zugeführten Sauerstoffs die richtige Grenze, so wird die in der Flamme ausgeschiedene Kohle verbrannt, und die Flamme wird nichtleuchtend. Dies geschieht z. B. durch zu hohe Zuggläser oder dadurch, dass man Leuchtgas sich mit Luft mischen lässt und dann entzündet (Gaslampen in Laboratorien und für technische Zwecke).

Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen brennbaren Körper entwickeln beim Verbrennen sehr verschiedene Temperaturen. Da man diese direkt nicht genau bestimmen kann, so bestimmt man, wieviel Wasser durch die Verbrennung von 1 Th. eines Körpers um 1° erwärmt wird, und bezeichnet diese Wassermengen als Wärmeeinheiten; sie ergeben die absolute Heizkraft des Körpers.

So z. B. werden durch Verbrennen von 1 Gthl. Kohlenstoff 80 Th. Wasser von 0 — 100°, also 8000 Th. Wasser um 1° erwärmt, und in dieser Weise hat man gefunden für

Holz	2700—3600 Wärmeeinheiten,
Steinkohle	6000

Alkohol	6800
Kohlenstoff	8000
Fett	9000
Sumpfgas	13000
Wasserstoff	34600

Die absolute Heizkraft des Wasserstoffs ist also etwa 4,5 mal grösser als die des Kohlenstoffs.

Da 1 Th. Kohlenstoff sich mit $2\frac{1}{2}$ Th. Sauerstoff zu Kohlensäure, 1 Th. Wasserstoff aber mit 8 Th. Sauerstoff zu Wasser verbindet, so bedarf der Wasserstoff dreimal so viel Sauerstoff zum Verbrennen als ein gleiches Gewicht Kohlenstoff. Oder eine und dieselbe Menge Sauerstoff verbrennt dreimal so viel Kohlenstoff als Wasserstoff, und die dabei freiwerdenden Wärmemengen verhalten sich = $3 \cdot 8000 : 34600$ oder fast = $1 : 1\frac{1}{2}$ (sind nicht gleich, wie man früher annahm).

Die absolute Heizkraft von Brennmaterialien wird für die Praxis am besten dadurch bestimmt, dass man bestimmte Gewichtsmengen unter einem Dampfkessel verbrennt und die Menge des in Dampf verwandelten Wassers bestimmt.

Die Verbrennungstemperatur lässt sich wegen Mangel an passenden Pyrometern nicht beobachten. Sie lässt sich jedoch berechnen, und ist z. B. für Kohlenstoff

a. in Sauerstoff

$$\frac{8000}{3\frac{1}{2} \cdot 0,2164} = 10082^{\circ}$$

b. in Luft

$$\frac{8000}{3\frac{1}{2} \cdot 0,2164 + 8\frac{1}{2} \cdot 0,244} = 2700^{\circ}$$

Hier ist $3\frac{1}{2}$ die Menge Kohlensäure, welche aus 1 Th. Kohlenstoff entsteht, und $8\frac{1}{2}$ die des Stickstoffs, die neben den $2\frac{1}{2}$ Th. Sauerstoff in der Luft enthalten sind, und die Zahlen 0,2164 und 0,244 sind die specifische Wärme der Kohlensäure und des Stickstoffs. Bei einer derartigen Rechnung wird vorausgesetzt, dass die Verbrennungsprodukte (und das Stickgas) sämtliche Wärme aufnehmen; in der Wirklichkeit ist die Temperatur nicht so hoch, weil durch Leitung und Strahlung Wärme abgegeben wird.

Kohlenstoff erzeugt mithin in reinem Sauerstoff eine fast viermal höhere Temperatur als in Luft.

Die Apparate, deren man sich bei technisch-chemischen Processen im Grossen bedient, um hohe Temperaturen hervorzubringen, sind Schacht- oder Flammenöfen, mit oder ohne Gebläse, und die Substanzen werden in ihnen entweder direkt, oder eingeschlossen in Tiegel, Retorten, Cylinder, Röhren, Muffeln erhitzt. In einem Flammenofen schlägt die Flamme des auf dem Rost brennenden Brennstoffs über die Feuerbrücke auf den seitlich angebauten und überwölbten Heerd, und je nach der Menge der durch den Rost oder besondere Oeffnungen eintretenden Luft wirken die glühenden Gase oxydirend oder reducirend, während Schachtöfen, in welchen das Schmelzgut mit dem Brennmaterial gemengt ist, vorzugsweise für reducirende Schmelzprocesse sich eignen.

Das Löthrohr ist ein Apparat, mit welchem man im Kleinen gleichfalls die beiden entgegengesetzten Wirkungen hervorbringt.

Bor.

At. = B = 11.

Durch Erhitzen von Borsäureanhydrid B^2O^3 mit Kalium oder Natrium erhält man amorphes Bor, ein grünbraunes unschmelzbares Pulver, an der Luft verbrennend, in Salpetersäure auflöslich.

Setzt man aber Borsäure oder amorphes Bor mit Aluminium einer starken Hitze aus, und behandelt die Masse mit Säuren, so bleibt krystallisirtes Bor zurück. Die Krystalle sind viergliedrig (isomorph mit dem Zinn), durchsichtig, farblos, gelb oder braun, in Glanz und Härte dem Diamant nahe kommend, V. G. = 2,68, unschmelzbar und unverbrennlich und unauflöslich in Säuren.

Eine Verbindung mit Wasserstoff ist nicht bekannt.

Borsäure.

Anhydrid = B^2O^3 = 70.

Kommt in der Natur im freien Zustande und in Form borsaurer Salze vor.

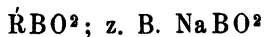
Borsäure findet sich in heissen Wasserdämpfen, welche mit Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. dem Erdinnern entströmen, wie z. B. in dem alten Krater der liparischen Insel Volcano, in den Maremmen Toscanas, in Californien und auch in heissen Mineralwassern (z. B. von Aachen, Wiesbaden). Sie wird insbesondere in Toscana im Grossen gewonnen, indem man die heissen Dampfströme in Bassins mit Wasser leitet, worin sie sich verdichten, und die Flüssigkeit in flachen Bleipfannen durch darunter geleitete heisse Dämpfe verdunstet, bis die Borsäure beim Erkalten auskrystallisirt. Auf diese Art werden in Toscana jährlich 2 Mill. Kilogramm gewonnen, welche zur Darstellung von Borax dienen (s. Natronsalze).

Im Kleinen erhält man sie durch Zusatz einer Säure zu einer heissen Auflösung von Borax (borsaurem Natron); beim Erkalten scheidet sie sich in Krystallen aus, welche $= \text{H}^3\text{B O}^3 = \text{B}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$ sind.

Weisse glänzende Krystallblättchen, von fettigem Anfühlen, schwachem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich; verflüchtigt sich theilweise beim Abdampfen oder Kochen ihrer Lösung, worauf ihr Vorkommen beruht. Auch in Alkohol ist sie löslich, und diese Lösung brennt mit grüner Flamme. Beim Erhitzen bläht sie sich stark auf, und es tritt bei 100° Wasser aus, so dass sie nun $\text{HBO}^2 = \text{B}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$ ist. In der Glühhitze geht sie in das Anhydrid über.

Das Letztere bildet ein farbloses durchsichtiges Glas, welches erst in den höchsten Temperaturen verdampft.

Das Bor ist gleich dem Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth ein dreierwerthiges Element. Die eigentliche Borsäure ist nicht bekannt; die krystallisirte scheint ein Hydrat des Anhydrids zu sein. Unter ihren Salzen befinden sich zahlreiche Sättigungsstufen, unter denen am häufigsten sind

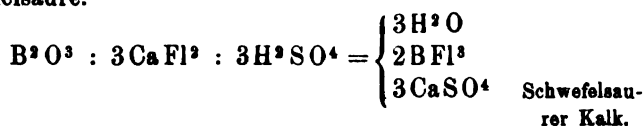


Betrachtet man jene als normal, so würde Borsäure $= \text{HBO}^2 = \text{H.O.}(\text{BO})'$ sein.

Chlorbor, BCl^3 , bildet sich durch Erhitzen von Bor in

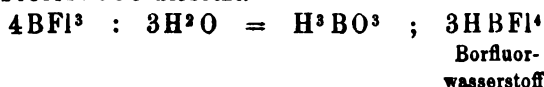
Chlor unter Feuererscheinung. Stark rauchende, schon bei 17° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser Borsäure und Chlorwasserstoffsäure liefert.

Fluorbor, BF_3 , entwickelt sich gasförmig beim Erhitzen von Borsäureanhydrid, Fluorcalcium (Flussspath) und Schwefelsäure.



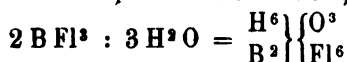
Das Wasser bleibt mit dem schwefelsauren Kalk verbunden.

Fluorbor ist ein stechend riechendes, stark rauchendes Gas, welches sich mit Wasser zu Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure zersetzt.



Diese Säure ist die der Borsäure H_3BO_3 entsprechende Fluorverbindung, und giebt analoge Salze, z. B. das schwerlösliche Borfluorkalium, KBF_4 .

Trifft aber Fluorbor mit weniger Wasser zusammen, so entsteht eine andere Säure, Fluorborsäure,



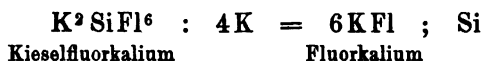
welche gleich der gewöhnlichen Borsäure H_3BO_3 ist, in welcher (in 2 Mol.) die Hälfte des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt wäre.

Stickstoffbor, BN , bildet sich direkt, so wie durch Erhitzen von Bor in Ammoniakgas. Ein weisses Pulver, welches von Säuren, Alkalien, Chlor etc. nicht angegriffen wird.

Silicium (Kiesel).

At. = Si = 28.

Durch Erhitzen von Kieselsäure (anhydrid) oder von Kieselfluorkalium (-natrium) mit Kalium (Natrium) und Behandeln mit Wasser erhält man amorphes Silicium.

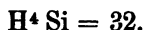


Das amorphe Silicium ist braun, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Kieselsäure, löst sich nur in Fluorwasserstoffsäure und in Alkalien auf.

Glüht man aber Kieselfluorkalium mit Aluminium, oder mit Zink und Natrium, so entsteht krystallisirtes Silicium, welches beim Behandeln der Masse mit Säuren zurückbleibt.

Schwarze glänzende reguläre Oktaeder, deren V. G. = 2,34; unverbrennlich, selbst in Sauerstoff, in starker Hitze schmelzbar.

Siliciumwasserstoff.

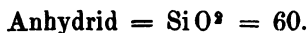


Bildet sich beim Behandeln einer Verbindung von Silicium und Magnesium mit Chlorwasserstoffsäure, ist aber dann mit Wasserstoffgas gemengt. Rein erhält man es durch Erwärmen von $\text{H}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{SiO}^3$ (welches aus HCl^3Si und Alkohol entsteht) mit Natrium.

Farbloses Gas, welches beim Verbrennen Kieselsäure und Wasser liefert, und unter schwächerem Druck oder, gemengt mit Wasserstoff, selbstentzündlich ist.

Bei nicht genügendem Luftzutritt scheidet sich amorphes Silicium ab. In der Glühhitze zersetzt es sich, analog dem Arsen- und Antimonwasserstoff, und bildet einen glänzenden Siliciumspiegel.

Kieselsäure.



Das Anhydrid der Kieselsäure, schlechthin Kieselsäure genannt, ist die verbreitetste Verbindung, da es in fast allen Gesteinen vorkommt, und zwar an sich sowohl, wie auch in Form kieselsaurer Salze (Silikate).

Die freie Kieselsäure des Mineralreichs, der Quarz, ist die krystallisirte Form; ihre Krystalle gehören dem sechsgliedrigen System an, sind sehr hart, farblos oder mannfach

gefärbt, haben ein $V. G. = 2,6$, sind doppelbrechend (optisch einaxig) und besitzen Circularpolarisation. Der Quarz tritt in sehr vielfachen Abänderungen auf (z. B. Bergkrystall, Chalcedon, Achat, Feuerstein), bildet in losen Körnern, (Quarzsand) an vielen Punkten die obere Bedeckung der festen Erdmasse, gleichwie den Boden des Meeres, der Seen und Flüsse, oder in Körnern, welche durch ein Bindemittel vereinigt sind (Sandstein), ganze Gebirge und unterirdische Schichten.

In diesem krystallisirten Zustande ist die Kieselsäure unauflöslich in Wasser und Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure) so wie in den Auflösungen der Alkalien. Sie schmilzt nur vor dem Knallgasgebläse, verwandelt sich aber dadurch in amorphe Kieselsäure, ein durchsichtiges Glas.

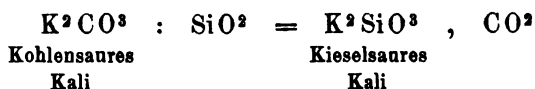
Amorphe Kieselsäure kommt ebenfalls, wiewohl nicht so häufig, in der Natur vor, und heisst Opal. Sie ist aus der Zersetzung (Verwitterung) von Silikaten durch den Einfluss kohlensäurehaltiger Wasser entstanden, und bildet gläserige oder harzähnliche Massen von muschligem Bruch, geringer Härte, einem $V. G. = 2,2$, welche einfach lichtbrechend sind. Im amorphen Zustande ist die Kieselsäure bei ihrer Abscheidung aus Silikaten in Wasser löslich, deshalb enthalten viele Wässer kleine Mengen, gewisse heisse Wässer (z. B. die heissen Springquellen oder Geisir auf Island und Neuseeland) jedoch grössere Mengen Kieselsäure. Durch Verdunsten des Wassers schlägt sie sich amorph (Kieselsinter) nieder. Aber die Gewässer setzen auch unter Umständen krystallisirte Kieselsäure (Quarz) ab, wie denn z. B. als Versteinerungsmaterial von Holz bald Opal, bald Quarz gefunden wird. Lebende organische Körper nehmen aus dem Wasser amorphe Kieselsäure in sich auf; die Kieselschalen von Infusorien bestehen daraus; in allen Pflanzenaschen findet sie sich; im Stroh der Gräser in grosser Menge, ja in Höhlungen des Bambus sondert sie sich als Opal (Tabashir) öfters ab.

Künstlich erhält man amorphe Kieselsäure, wenn man die Auflösung von kieselsaurem Kali (Natron) mit einer Säure versetzt; es entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher getrocknet und geglüht ein feines weisses Pulver liefert. Oder

man leitet Fluorkiesel (s. diesen) in Wasser, wobei dieselben Erscheinungen eintreten.

Die amorphe Kieselsäure ist in den Auflösungen der Alkalien, die fein zertheilte künstlich dargestellte selbst in denen der kohlensauen Alkalien auflöslich.

Die Kieselsäure ist feuerbeständig. Glüht man sie mit Salzen, so treibt sie die Anhydride der Säuren dieser Salze aus. Trägt man z. B. Kieselsäure in geschmolzenes kohlen-saures Kali, so entweicht Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen und es bildet sich kieselsaures Kali.

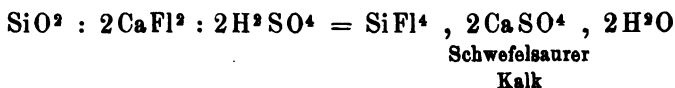


Die auf nassem Wege aus Silikaten gallertartig gefällte Kieselsäure ist lufttrocken ein sehr leichtes Pulver, ein Hydrat des Anhydrids, welches beim Erhitzen das Wasser leicht verliert. Dieser Wassergehalt variirt von 48 bis 16 p. C. Eine wirkliche Kieselsäure ist unbekannt, wir betrachten jedoch die Silikate $\text{R}^2\text{SiO}^3 = \text{R}\text{SiO}^3$ (Bisilikate) als normale Salze, so dass die Säure $= \text{H}^2\text{SiO}^3 = \text{H}^2\text{O}^2.(\text{SiO})''$ sein würde.

Chlorkiesel, SiCl^4 , entsteht durch Erhitzen von Silicium in Chlor, oder durch Glühen von Kieselsäure und Kohle in Chlor. Eine farblose rauchende Flüssigkeit, V. G. = 1,5, bei 59° siedend, welche sich mit Wasser zu Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Es giebt noch andere Chlorverbindungen des Siliciums, z. B. $\text{SiCl}^3 = \text{Si}^2\text{Cl}^6$ (Sesquichlorür), so wie ein Oxychlorid $= \text{Si}^2\text{Cl}^6\text{O}$.

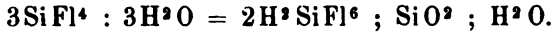
Fluorkiesel, SiFl^4 , ist ein farbloses, erstickend sauer riechendes, an der Luft rauchendes Gas, welches sich bildet, wenn man Kieselsäure in Fluorwasserstoffsäure auflöst, oder Kieselsäure (oder ein Silikat, z. B. Glas) mit einem Fluorür, z. B. Fluorcalcium (Flussspath) und Schwefelsäure erhitzt.



Das V. G. des Gases ist = 52 (3,6 gegen Luft). Auf

seiner Bildung beruht das Aetzen des Glases durch Fluorwasserstoffsäure.

Leitet man Fluorkiesel in Wasser, so scheidet sich Kieselsäure gallertartig ab, und es bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure, H^2SiFl^6 .



Sie stellt eine saure, das Glas nicht angreifende Flüssigkeit dar, welche sich als $2\text{HFl} + \text{SiFl}^4$ betrachten lässt, in welche sie beim Verdunsten oder Erhitzen zerfällt, oder als die der Kieselsäure H^2SiO^3 entsprechende Fluorverbindung.

Ihr Wasserstoff ist durch Metalle ersetzbar; es entstehen Kieselfluormetalle, von denen manche, z. B. Kieselfluorkalium, K^2SiFl^6 , Kieselfluorbaryum, BaSiFl^6 , unlöslich sind.

Zirkonium.

At. = Zr = 90.

Ein seltenes Element, nur in Form des Säureanhydrids vorkommend.

Zirkonsäure, ZrO^2 , bildet mit Kieselsäure als $\text{ZrO}^2, \text{SiO}^2$ den Zirkon, dessen durchsichtige Abänderungen als Hyazinth zu den Edelsteinen gehören. Aus ihm stellt man die Säure dar, welche frisch gefällt eine schleimige, getrocknet eine gummiähnliche amorphe Masse bildet, wahrscheinlich H^2ZrO^3 ist, sich in Säuren auflöst, beim Erhitzen unter Feuererscheinung aber in das Anhydrid ZrO^2 , ein weisses, nur in Schwefelsäure auflösliches Pulver, sich verwandelt.

Klaproth entdeckte die Zirkonsäure 1789 im Zirkon. Sie hat sich später noch in einigen anderen seltenen Mineralien gefunden.

Thorium, Th.

Ein äusserst seltener Körper, der mit Silicium und Sauerstoff den Thorit, ein Mineral von der Form des Zirkons, bildet.

Das Oxyd, gewöhnlich Thorerde genannt, ThO^2 , hat ein V. G. = 9,4, und gleicht für sich und in seinen Verbindungen mit Säuren der Zirkonsäure in hohem Grade.

Das Thorium wurde 1829 von Berzelius entdeckt.

Titan.

At. = Ti = 48.

Kommt in oxydirtor Form, insbesondere im Titaneisen, ziemlich häufig vor.

Das Titan wird durch Erhitzen von Titanfluorkalium mit Kalium als schwarzes Pulver erhalten.

Mit Sauerstoff verbindet es sich zu Titansäure (-Anhydrid), TiO^2 , welche sich in Gestalt von drei verschiedenen Mineralien findet: am häufigsten als Rutil (worin TiO^2 die Krystallform von SnO^2 , Zinnstein, hat), sparsam als Brookit und Anatas. Sie ist also trimorph. Künstlich erhält man sie durch Schmelzen eines titanhaltigen Minerals mit saurem schwefelsaurem Kali, Ausziehen mit kaltem Wasser und Kochen der Auflösung, wodurch sie gefällt wird. Nach dem Glühen bildet sie ein weisses, in Säuren und Alkalien unauflösliches Pulver.

Die wahre Titansäure ist vielleicht H^2TiO^3 (analog der Kieselsäure und Zinnsäure, da Ti gleich Si und Sn vierwerthig ist); man erhält durch Fällung einer Auflösung von Titansäure in einer Säure mit Ammoniak einen gallertartigen, leicht in Säuren löslichen Niederschlag, der aber wohl nur $= \text{TiO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ist. Alle titansauren Salze, auch die der Alkalien, sind in Wasser unlöslich. Dagegen verbindet sie sich auch mit Säuren, welche Verbindungen in Wasser, nicht aber in einem Ueberschuss der Säuren auflöslich sind.

Es giebt auch noch ein oder mehrere niedere Oxyde des Titans, die aber wenig bekannt sind. Metalle, wie Zink, Zinn, Kupfer, reduciren die Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure, welche dadurch violett oder roth wird. Es entsteht hierbei wahrscheinlich ein Sesquioxyd, Ti^3O^3 , welches aber an der Luft sich rasch zu Titansäure oxydirt.

Titanchlorid, TiCl^4 , durch Glühen von Titansäure und Kohle in Chlor, ist eine stark rauchende Flüssigkeit, dem Chlorkiesel und Zinnchlorid sehr ähnlich; zersetzt sich mit Wasser, indem eine Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure entsteht.

Wasserstoff entzieht ihm in der Glühhitze einen Theil Chlor, und bildet ein festes violettes Trichlorür, TiCl^3 , welches dem Sesquioxyd entspricht.

Stickstofftitan bildet sich direkt, oder durch Glühen von Titansäure in Ammoniak. In Eisenhohöfen findet man öfters kupferrothe Würfel, welche eine Verbindung von Stickstofftitan und Cyantitan sind.

Gregor entdeckte das Titan 1790 im Titaneisen, Klaproth 1795 im Rutil.

Zinn.

At. = Sn = 118.

Das Zinn wird aus Zinnstein, dem in Granit vorkommenden natürlichen Zinnsäureanhydrid, durch Schmelzen mit Kohle und Schlacken in Schacht- oder Flammenöfen gewonnen. Die den Zinnstein begleitenden Erze, welche Eisen, Kupfer, Blei, Arsen, Wismuth enthalten, sind die Ursache, dass das Zinn kleine Mengen dieser Metalle enthält. Reiner Zinnstein, wie er an manchen Orten sich findet, liefert reines Zinn (bestes englisches Zinn, Banca- und Malacca-Zinn).

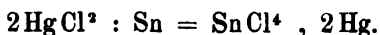
Das Zinn hat eine weisse Farbe, knirscht (schreit) beim Biegen, ist härter als Blei und sehr dehnbar (fein ausgewalzt = Stanniol). Es hat ein V. G. = 7,3. Wird es einer starken Kälte ausgesetzt, so ändert es seinen Molekularzustand, wird stänglich, und hat ein V. G. = 7,18. Von derselben Art ist das durch einen elektrischen Strom aus Auflösungen in viergliedrigen Krystallen erhaltene Zinn. Beide verwandeln sich durch Schmelzen in das gewöhnliche, dessen Form noch nicht bekannt ist; das Zinn ist also dimorph. Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt bei 230°. An der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer Schicht von Zinnsäureanhydrid (Zinnasche), und in starker Hitze erfolgt diese Oxydation selbst unter Feuererscheinung. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu Zinnchlorür, in der Wärme auch in Schwefelsäure auf. Von Salpetersäure wird es lebhaft oxydirt, allein die entstandene Zinnsäure ist in der Salpetersäure unauflöslich und schlägt sich als weisses Pulver nieder. Zinn, Antimon und Arsen verhalten sich in dieser Hinsicht gegen Salpetersäure ähnlich. Aber bei längerem Zutritt von Luft lösen auch schwächere Säuren, saure Salze, selbst Alkalien etwas Zinn auf.

Chlorzinn.

Zinnchlorür, SnCl_2 , wird durch Auflösen des Metalls in Chlorwasserstoffsäure bereitet. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, $\text{SnCl}_2 + 2 \text{aq}$, und es kommt so als Zinnsalz in den

Handel, insofern es in der Kattundruckerei und Färberei als Beizmittel benutzt wird. Es ist in Wasser leicht löslich, zieht aber, in fester wie aufgelöster Form, Sauerstoff an, und giebt dann eine trübe Lösung. Es hat eine stark reducirende Wirkung auf viele Verbindungen, fällt z. B. aus Quecksilbersalzen metallisches Quecksilber, wobei es sich in Zinnchlorid verwandelt.

Zinnchlorid, SnCl_4 , entsteht beim Erhitzen von Zinn in Chlor oder durch Destillation von Zinn mit Quecksilberchlorid.



Eine sehr ätzende, rauchende, flüchtige Flüssigkeit, V. G. 2,28, bei 120° siedend, deren Gas-V. G. = 130 ist. Zieht sie allmählig Wasser an, so verwandelt sie sich in Krystalle, $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}^2\text{O}$ oder $= \text{SnO}^2 + 4\text{HCl} + 3\text{aq}$; mischt man Zinnchlorid mit Wasser, so entsteht dieselbe Verbindung unter Erhitzung. Für praktische Zwecke (in der Färberei) bereitet man eine Auflösung von Zinnchlorid durch Einleiten von Chlor in die Auflösung des Chlorürs. Jene Krystalle und überhaupt die Auflösungen von Zinnchlorid geben bei der Destillation Wasser, Chlorwasserstoffsäure und eine gewisse Menge Zinnchlorid, und hinterlassen Zinnsäureanhydrid.

Oxyde und Hydroxyde des Zinns.

Zinn ist gleich Kohlenstoff, Kiesel, Titan, Zirkonium, ein vierwerthiges Element, und das Zinnchlorid SnCl_4 entspricht dem Chlorkiesel SiCl_4 . Die Verbindungen, welche das Zinnfluorid, SnFl_4 , mit anderen Fluorüren bildet, haben gleiche Krystallform (sind isomorph) mit denen, welche Fluorkiesel oder Fluortitan oder Fluorzirkonium bilden.

In Folge seiner Vierwerthigkeit verbindet sich das Zinnatom mit zwei Atomen des zweiwerthigen Sauerstoffs, und bildet das dem Anhydrid der Kieselsäure (SiO^2) entsprechende Anhydrid der Zinnsäure $= \text{SnO}^2$.

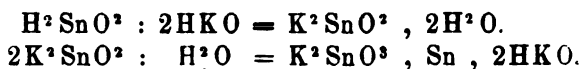
Allein es giebt beim Zinn noch ein niederes Oxyd, Zinnoxidul $= \text{SnO}$, in welchem gleichwie im Chlorür nur zwei V. E. des Metalls gebunden sind, und welches in Folge dessen

ein grosses Bestreben hat, Sauerstoff aufzunehmen, und sich in SnO^2 zu verwandeln.

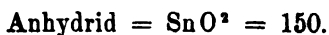
Zinnoxidul.

Fällt man eine Auflösung von Zinnchlorür mit Kalilauge, so entsteht ein weisser Niederschlag von Zinnhydroxydul, H^2SnO^2 , welcher, bei Ausschluss der Luft erhitzt, in Wasser und Zinnoxidul, SnO , zerfällt. Letzteres ist schwarz und verbrennt an der Luft leicht zu Zinnsäure.

Zinnhydroxydul löst sich leicht in Säuren auf, ist also eine Basis, allein seine Salze sind sehr unbeständig. Es löst sich aber andererseits auch in Kalium- oder Natriumhydroxyd auf, und ist insofern eine Säure, allein auch diese Salze zersetzen sich leicht, denn die Auflösung lässt beim Verdunsten im Vacuo schwarzes Zinnoxidul fallen, während Kaliumhydroxyd frei wird, und beim Kochen scheidet sich Zinn ab, während zinnsaures Kali und freies Kali aufgelöst bleiben.



Zinnsäure.



Die Zinnsäure erscheint in zwei Modifikationen, die durch ihr Verhalten zu den Reagentien und durch ihre Salze sich wesentlich unterscheiden.

Zinnsäure erhält man durch Fällung einer Auflösung von Zinnchlorid mit Ammoniak. Sie bildet eine gelblich weisse gelatinöse Masse, welche zu amorphen durchscheinenden Stücken eintrocknet. Im lufttrocknen Zustande ist sie H^4SnO^4 , allein beim Trocknen im Vacuo oder über 100° tritt ein Mol. Wasser aus, und sie ist dann H^2SnO^3 , scheint dann aber, wenigstens theilweise, Metazinnsäure zu sein. Im ursprünglichen Zustande ist sie in Ammoniak, gleichwie in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, nach dem Trocknen ist sie es in jenem nicht mehr, in dieser nur zum Theil.

Zinnsäure ist in Salpetersäure auflöslich (Metazinnsäure nicht). Ihre Auflösung (in Chlorwasserstoffsäure) wird durch Schwefelsäure nicht gefällt; nach Zusatz von Weinsäure giebt sie mit Ammoniak, keinen Niederschlag.

Metazinnsäure scheidet sich bei der Oxydation des Zinns durch Salpetersäure ab. Sie bildet ein weisses Pulver, und ist der Zinnsäure gleich zusammengesetzt.

Im Vacuo verliert sie Wasser und ist dann H^2SnO^3 , und wahrscheinlich identisch mit der getrockneten Zinnsäure.

Die Metazinnsäure ist weder in Ammoniak noch in Salpetersäure auflöslich; in Chlorwasserstoffsäure löst sie sich erst nach dem Kochen auf Zusatz von Wasser auf; eine solche Auflösung wird von Schwefelsäure gefällt, so wie auch nach Zusatz von Weinsäure durch Ammoniak.

Beide Zinnsäuren lösen sich in Kali- oder Natronlauge (Auflösung von Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd in Wasser) auf.

In der Auflösung von Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich die Säure mit der Zeit, schneller durch Kochen, in Metazinnsäure. Selbst eine Auflösung von Zinnsäure in Kalilauge enthält nach längerer Zeit Metazinnsäure.

Dagegen verwandelt sich Metazinnsäure durch Schmelzen mit Alkalien in Zinnsäure.

Die Salze beider Modifikationen sind noch wenig untersucht.

Zinnsaures Kali und zinnsaures Natron krystallisiren. Sie werden oft durch Schmelzen von Zinnsäureanhydrid oder von Zinnstein oder von Zinn mit salpetersaurem Kali oder Natron dargestellt. Beide sind



Im ersten Fall gehören sie der Säure H^4SnO^4 an, welche in ihnen dihydriisch erscheint. Im anderen Fall wäre ihre Säure = H^2SnO^3 , d. h. $H^4SnO^4 - H^2O$.

Beide, namentlich das Natronsalz (Präparirsalz) dienen in der Färberei als Beizen. Sie sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch, geben beim Erhitzen Wasser und zerfallen durch Glühen in freies Alkali und Metazinnsäure.

Metazinnsaures Kali ist ein amorphes Salz, welches in freiem Kali, gleichwie in Alkohol unauflöslich ist.

Die metazinnsauren Salze sind nicht beständig; das Natronsalz zerfällt schon in wässriger Lösung beim Erhitzen in Metazinnsäure und freies Natron.

Beide Zinnsäuren liefern durch Glühen das Anhydrid, SnO^2 , ein weisses Pulver, welches in Säuren ganz unlöslich ist, auch durch Erhitzen des Zinns (als Zinnasche) entsteht, und krystallisirt als Zinnstein vorkommt.

Zinnasche wird als Polirmittel und als Zusatz zu Email benutzt.

Schwefelzinn.

Zinnsulfuret, SnS , erhält man durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, oder durch Fällung von Zinnchlorür mit Schwefelwasserstoff. Es ist braun oder schwarz.

Zinnsulfid, SnS^2 , entsteht durch Fällung von Zinnchloridauflösung oder von zinnsauren (oder metazinnsauren) Alkalien (mit Zusatz von Chlorwasserstoffsäure) durch Schwefelwasserstoff als braungelber amorpher Niederschlag, der in concentrirter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist, beim Erhitzen zu SnS wird und in Alkalien und Schwefelalkalien sich unter Bildung von Schwefelsalzen auflöst. Erhitzt man Zinnamalgam mit Schwefel und Chlorammonium, oder zersetzt man Zinnchloriddämpfe durch Schwefelwasserstoff in der Hitze, so erhält man krystallisirtes Zinnsulfid, wegen seiner goldgelben Farbe Musivgold genannt. In diesem Zustande wird es von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen. Es dient zum Bronciren von Gips etc.

Das metallische Zinn wird für sich zu Röhren, Kesseln etc. angewandt, oft aber mit Blei legirt. (Seine Legirungen siehe weiterhin.) Ferner dient es zum Verzinnen von Kupfer und Eisen.

Tantal, Ta. Niob, Nb.

Der Tantalit und der Niobit, zwei schwarze seltene Mineralien, enthalten zwei sehr ähnliche Säureanhydride, Tantalsäure und Niobsäure, welche in Wasser und Säuren unlösliche weisse Pulver sind, und in ihren Eigenschaften mit der Titansäure und Zinnsäure Aehnlichkeit haben. Sie wurden 1801 von Hatchett und von Ekeberg entdeckt, und für identisch gehalten, bis H. Rose 1844 ihren Unterschied nachwies, und Margnac sie in neuester Zeit genauer trennen lehrte. Beide Metalle sind fünfwerthig, jene beiden Oxyde = Ta^2O^5 und Nb^2O^5 .

Allgemeine Betrachtungen über Kohlenstoff, Bor, Silicium (Zirkonium, Thorium, Titan) und Zinn (Tantal, Niob).

Von diesen Elementen werden Kohlenstoff, Silicium (Zr, Th, Ti) und Zinn als vierwerthige betrachtet. Ihre Säureanhydride sind RO^2 , die Analogie von Kohlenstoff und Silicium ist durch die Entdeckung zahlreicher aus Si, H und O bestehender Verbindungen sehr anschaulich geworden, während die Verbindungen von Si, Ti, Zr, Th und Sn wiederum einander nahe stehen.

Obgleich das Bor mit dem Zinn isomorph ist, und hinsichtlich seiner Chlor- und Fluorverbindungen an Silicium erinnert, ist es doch ein dreiwerthiges Element und steht dem Aluminium nahe, während Tantal und Niob sich als fünfwerthige Elemente an das Vanadin anreihen.

Chrom.

At. = Cr = 52.

Durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium oder mit gekörntem Zink erhält man es als graues krystallinisches Pulver. Es ist sehr hart und spröde, hat ein V. G. = 6,8, und schmilzt kaum bei einer Temperatur, bei welcher Platin schmilzt und verdampft. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit blauer Farbe, nicht aber in Salpetersäure auf und verbrennt an der Luft zu Chromoxyd.

Chlorechrom.

Chromchlorür, CrCl^3 , entsteht beim Erhitzen des violetten Chromchlorids in Wasserstoff als eine weisse zerfliessliche Masse, welche sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst. An der Luft verwandelt es sich sehr schnell in grünes Oxychlorid.

Chromchlorid (Trichlorid), CrCl^3 oder CrCl^6 , erhält man durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle in Chlor. Es bildet violette Krystallblättchen vom V. G. 3,03, ist wenig flüchtig, und löst sich nicht in Wasser auf; erst durch Zusatz von ein wenig Chrom- oder Zinnchlorür geschieht dies; die Auflösung ist grün. Eine solche Auflösung erhält man auch durch Auflösen von Chromhydroxyd in Chlorwasserstoffsäure oder durch Kochen von Chromsäure mit letzterer.

Chromsuperchlorid, CrCl^6 , scheint zu existiren, ist aber noch nicht rein dargestellt.

Durch Destillation von chromsaurem Kali mit Fluorcalcium und rauchender Schwefelsäure und vorsichtiges Abkühlen erhält man eine gelbrothe sehr flüchtige Flüssigkeit, welche rothe Dämpfe und an feuchter Luft starke Nebel bildet, und in Wasser Chromsäure und Fluorwasserstoffsäure erzeugt. Es scheint das entsprechende Superfluorid, CrFl^6 , zu sein.

Oxyde und Hydroxyde des Chroms.

Es giebt mindestens vier Verbindungen von Chrom und Sauerstoff; Chromoxydul, Chromoxyd, Chromsäure und Ueberchromsäure, in welchen die Sauerstoffmengen = 2 : 3 : 6 : 7 sind. Die erste und die letzte Verbindung sind als Anhydride unbekannt.

Chromoxydul.

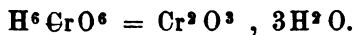
Die blaue Auflösung des weissen Chromchlorürs CrCl^3 giebt mit Alkalien bei Luftausschluss einen braunen Niederschlag, wobei jedoch Wasserstoff frei wird. Es scheint demnach, als lasse sich das entsprechende Hydroxydul, H^2CrO^2 ,

dessen Anhydrid CrO sein würde, nicht erhalten; die braune Fällung entspricht einer Verbindung von Chromoxydul und Chromoxyd. Auch die Chromoxydulsalze, deren Farbe weiss, blau oder roth ist, sind kaum bekannt, da sie sich sehr rasch in Chromoxydsalze verwandeln.

Chromoxyd.

Die Auflösung von Chromchlorid oder von einem Chromoxydsalz giebt mit Kali oder Ammoniak einen graugrünen Niederschlag von Chromhydroxyd, H^6CrO^6 , welches eine Basis ist, sich in Säuren mit grüner Farbe auflöst, aber gegen Basen sich auch wie eine Säure verhält, sich z. B. auch in Kali mit grüner Farbe auflöst, aus welcher Auflösung es indess durch Erhitzen abgeschieden wird.

Durch Glühen zersetzt sich das Chromhydroxyd, zuweilen unter einer Feuererscheinung, in Wasser und Chromoxyd Cr^2O^3 .



Letzteres ist ein schön grünes, in Säuren und Alkalien unauflösliches Pulver. Durch Glühen von zweifach chromsaurem Kali mit Chlornatrium erhält man es krystallinisch, dunkelgrün, und bei Zersetzung jenes Salzes durch Weissglühhitze oder beim Durchleiten der Dämpfe von Chlorchromsäure durch glühende Röhren in Form schwarzer sehr harter Krystalle, welche die Form derer von Eisenoxyd (Eisenglanz) und von Thonerde (Korund) haben.

Das Chromoxyd dient in der Porzellanmalerei und zum Glasfärben als sehr beständiger grüner Farbstoff.

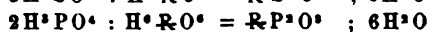
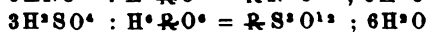
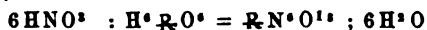
Beim Eisen werden wir die ganz analogen Oxyde: FeO = Eisenoxydul, und Fe^2O^3 = Eisenoxyd finden. Letzteres hat auch dieselbe Krystallform wie das Chromoxyd. Beim Eisen kennt man auch die entsprechenden Chlorverbindungen: FeCl^3 = Eisenchlorür, und Fe^2Cl^6 = Eisenchlorid, und weiss durch Ermittlung des Gas-V. G., dass letzteres nicht etwa = FeCl^3 ist. Nach Analogie setzen wir beim Chrom Cr^2Cl^6 voraus.

In FeO und CrO sind beide Elemente zweiwerthig; in Fe^2O^3 , Fe^2Cl^6 , Cr^2O^3 , Cr^2Cl^6 sind zwei At. von ihnen sechswerthig. Man pflegt anzunehmen, dass ein At. eigentlich vierwerthig sei (wofür CrO^3 , FeS^3 sprechen) und dass, wenn 1 Mol. einer Verbindung zwei At. von ihnen enthält, diese gegenseitig unter Verlust je einer V. E. gebunden seien, wie es auch für Kohlenstoffverbindungen gilt. Die zwei gegenseitig

gebundenen Atome werden oft durch das durchstrichene Symbol ausgedrückt, $\text{Fe}^{\cdot} = \text{Fe}$; $\text{Cr}^{\cdot} = \text{Cr}$.

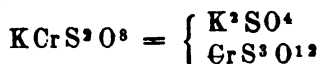
Was für Eisen- und Chromoxyd, gilt auch für die übrigen Sesquioxide $\text{R}^{\cdot}\text{O}^{\cdot}$ (von Mn , Co), zu welchen man auch die Thonerde rechnet.

Alle diese Sesquioxide sind die Anhydride von hexahydrischen Basen $\text{H}^{\cdot}\text{R}^{\cdot}\text{O}^{\cdot}$, welche 6 Mol. einer monohydrischen, 3 Mol. einer dihydrischen und 2 Mol. einer trihydrischen Säure zur Bildung eines normalen Salzes erfordern:



Das Chromhydroxyd ist also eine hexahydrische Basis. Seine Salze sind blau oder violett, in amorphem Zustande aber grün. Durch Schmelzen mit Salpeter werden sie in gelbe chromsaure Salze verwandelt.

Versetzt man eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali mit Schwefelsäure und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, so entsteht schwefelsaures Chromoxyd-Kali oder Chromalaun.



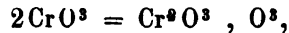
Dieses Salz krystallisirt mit 24 Mol. Wasser in dunkel-violetten regulären Oktaedern, welche Form auch der gewöhnliche Alaun besitzt, dessen Zusammensetzung ganz die gleiche ist, nur mit dem Unterschiede, dass er Aluminium an Stelle des Chroms enthält. Aus seiner violetten Auflösung wird das Salz durch Alkohol unverändert gefällt. Kocht man jedoch die Auflösung des Chromalauns, so wird sie grün, weil sich ein basisch schwefelsaures Chromoxyd bildet, welches sich durch Alkohol mit grüner Farbe fällen lässt. Ganz ähnlich verhält sich Eisenalaun.

Unter den Mineralien kommen mehrere vor, welche als Salze eines Chromoxyds erscheinen, das hier als Säure fungirt. Dieses Hydroxyd ist = 2 Mol. = $\text{H}^{\cdot 6}\text{CrO}^{\cdot 6}$ minus 2 Mol. Wasser, also $\text{H}^{\cdot 2}\text{Cr}^{\cdot}\text{O}^{\cdot 4}$.

Am häufigsten ist die Eisenverbindung, $\text{FeCrO}^{\cdot 4}$, das Chromeisenerz, welches zur Fabrikation von chromsaurem Kali dient.

Chromsäure.

Vermischt man eine heisse gesättigte Auflösung von zweifach chromsaurem Kali mit mässig verdünnter Schwefelsäure, so setzen sich beim Erkalten schön rothgefärbte Krystalle ab, welche das Anhydrid der Chromsäure, CrO^3 , sind und das V. G. = 2,8 haben. Dieser Körper ist in Wasser leicht löslich, von dem er grosse Mengen intensiv gelb färbt, zersetzt sich in der Hitze in Chromoxyd und Sauerstoff,



und wirkt kräftig oxydirend auf sehr viele Körper. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, entwickelt er Chlor und bildet eine grüne Auflösung von Chromchlorid. Schwefelwasserstoff, gleichwie schweflige Säure reduciren ihn zu Chromoxyd.

Die eigentliche Chromsäure, d. h. die Verbindung H^2CrO^4 , ist, wenigstens im festen Zustande, nicht bekannt. In den chromsauren Salzen ist ihr Wasserstoff durch Metall ersetzt. Sie ist eine dihydriche Säure, gleich der Schwefelsäure, und die chromsauren Salze sind isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren (chromsaures Kali hat dieselbe Krystallform wie schwefelsaures Kali). Sie sind gelb gefärbt, grösstentheils aber unlöslich in Wasser.

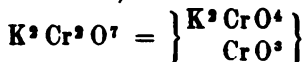
Chromsaures Kali ist der Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Chromverbindungen. Man erhält dieses Salz im Grossen aus Chromeisenerz durch Glühen mit Potasche (kohlensaurem Kali) und Kalk in einem Flammofen, und Auslaugen mit Wasser. Seine intensiv gelbe Lösung giebt mit Erd- und Metallsalzen meist gelbe Niederschläge, von welchen das chromsaure Blei (Chromgelb) in grösster Menge dargestellt wird.



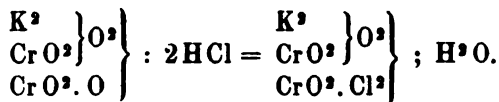
Chromsäure selbst, also H^2CrO^4 , ist als $\text{H}^2-\text{O}^2-(\text{CrO}^2)$ zu betrachten, die Atomgruppe CrO^2 gleich der SO^2 in der Schwefelsäure, als zweierthig.

Die gelbe Auflösung des chromsauren Kalis wird durch jede Säure, auch durch Chromsäure, roth, und giebt ein Salz

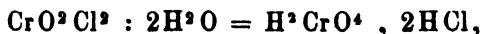
in etwas schwerlöslichen schön rothen Krystallen, zweifach chromsaures Kali,



Aus zweifach chromsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure entstehen rothe Krystalle von chlordichromsaurem Kali.



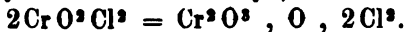
ist unbekannt, wohl aber kennt man das Anhydrid der Chlorchromsäure, CrO^3Cl^2 , welches durch Destillation von chromsaurem Kali, Chlornatrium und rauchender Schwefelsäure sich bildet. Eine rauchende bluthrothe Flüssigkeit, vom V. G. 1,9, bei 118° siedend, deren rother Dampf ein V. G. = 77,5 (5,363 gegen Luft) hat. Mit Wasser zersetzt sie sich unter Erhitzung, entweder zu Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure,



oder, was wahrscheinlicher, zu Chlordichromsäure und Chlorwasserstoffsäure,



Sie wirkt höchst energisch, unter Licht- und Wärmeentwicklung oder Detonation, auf Schwefel, Phosphor, Alkohl etc. Leitet man ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre, so zerfällt sie in krystallisirtes Chromoxyd, Sauerstoff und Chlor.



Man kennt einen schwarzen Körper, welcher magnetisch ist, und vielleicht ein Oxydoxydul Cr^2O^4 , so wie eine braune oder schwarze Verbindung, welche vielleicht ein Bioxyd CrO^2 , oder chromsaures Chromoxyd ist.

Ueberchromsäure.

Verdünnte Chromsäureauflösung wird durch Wasserstoff-superoxyd schön blau gefärbt (S. 50); es entsteht eine Ueberchromsäure, welche sich in Aether mit gleicher Farbe auflöst. Allein sie zersetzt sich sehr bald, indem Chromsäure, selbst

Chromoxyd entstehen, und Sauerstoff entweicht. Sie scheint, analog der Ueberchlor- und Uebermangansäure, HCrO_4 zu sein.

Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin im Rothbleierz (chromsaurem Blei) entdeckt. Seine Präparate werden aus Chromeisenerz (S. 137) dargestellt.

Vanadin.

At. = V = 51,4.

Ein bis jetzt seltenes Metall, im Vanadinbleierz etc. vorkommend. Aus Vanadinchlorid durch Wasserstoff reducirt, bildet es ein graues Pulver. Es löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe auf.

Chlorvanadin. Durch Erhitzen von Vanadinsesquioxyd in Chlor bildet sich ein Oxychlorid, Vanadyltrichlorid, VOCl_3 , eine gelbe flüchtige Flüssigkeit, an der Luft gelbe Nebel verbreitend. Es giebt auch VOCl_2 und VOCl . Die reinen Chloride, VCl_4 , VCl_3 , VCl_2 entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Vanadin.

Vanadinsäure. Durch Erhitzen von vanadinsaurem Ammoniak bleibt Vanadinsäure (-Anhydrid), V_2O_5 , als gelbes, rothes oder braunes Pulver zurück, welches schmelzbar ist, und krystallinisch erstarrt. Sie löst sich wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure mit gelber Farbe. Ihre Salze sind weiss, gelb oder roth, und grossentheils in Wasser auflöslich.

Durch Erhitzen von Vanadinsäure mit Chlorwasserstoffsäure entsteht unter Entwicklung von Chlor eine grüne oder blaue Auflösung von Vanadinbioxyd, VO_2 . Die Reduktion erfolgt auch durch Zink und Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoff oder durch organische Verbindungen.

Beim Erhitzen von Vanadinsäure in Wasserstoff entsteht schwarzes Vanadinsesquioxyd, V_2O_3 .

Das Vanadin ist ein fünfwerthiges Element gleich Tantal und Niob (Phosphor, Arsen, Stickstoff). Vanadinsaure Salze sind mit phosphor- und arsensauren isomorph. Andererseits steht es dem Chrom, Molybdän und Wolfram nahe.

Es wurde 1830 von Sefström in gewissem schwedischem Eisen entdeckt, obwohl schon 1801 Del Rio in einem Bleierz von Zimapan in Mexiko ein neues Metall (Erythronium) gefunden zu haben glaubte, dasselbe dann aber für Chrom erklärte; Wöhler bewies, dass jenes Erz Vanadinbleierz (vanadinsaures Blei) sei. Vanadin hat sich in kleinen Mengen in einigen Eisen- und Kupfererzen, in Sodalaugen u. s. w. gefunden.

Molybdän.

At. = Mo = 92.

Ziemlich sparsam verbreitet, insbesondere als molybdänsaures Blei (Gelbbleierz) und als Schwefelmolybdän (Molybdänglanz).

Durch Glühen von Molybdänsäure in Wasserstoff als graues Pulver, durch Erhitzen von Chlormolybdän in Wasserstoff als weisse, etwas geschmeidige Blättchen. Hat ein V. G. = 8,6 und ist kaum schmelzbar.

Es bildet drei Oxyde, in denen sich der Sauerstoff = 3:4:6 verhält.

Molybdänsäure (-Anhydrid), MoO_3 , die höchste Oxydationsstufe, stellt man auf verschiedene Art, z. B. durch Rösten von Molybdänglanz, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak an der Luft dar. Sie ist ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt, beim Erkalten krystallisirt, und beim Glühen sich verflüchtigt. In Wasser löst sie sich wenig, wohl aber in Säuren und Alkalien auf. Ihre Erd- und Metallsalze sind in Wasser unlöslich. Am leichtesten krystallisirt ein molybdänsaures Ammoniak, $\text{Am}^7\text{Mo}^7\text{O}^{24}$, dessen Lösung mit Salpetersäure einen gelben Niederschlag giebt, sobald die kleinste Menge Phosphorsäure hinzugefügt wird.

Molybdänbioxyd, MoO_3 , entsteht durch Kochen von Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und metallischem Molybdän, oder durch Zersetzung von Molybdäntetrachlorid, MoCl_4 , durch Wasser. Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit schlägt Ammoniak das Oxyd mit brauner Farbe nieder.

Molybdänesquioxid, Mo_2O_3 , erhält man beim Kochen der Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink (Kupfer), oder durch Zersetzung des Trichlorids, MoCl_3 , mit Wasser. Es ist eine Basis, die aus der gleichfalls braunen Auflösung von Alkalien als $\text{H}^4\text{Mo}_2\text{O}^6$ braun gefällt wird, und beim Erhitzen das schwarze Anhydrid Mo_2O_3 hinterlässt.

Die Auflösungen beider Oxyde entfärben sich an der Luft durch Bildung von Molybdänsäure.

Die Auflösung der Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure wird durch Molybdän oder Zink blau, bevor sie in Folge der Bildung eines jener beiden Oxyde sich braun färbt. Der blaue Körper, welcher auch aus molybdänsaurem Ammoniak und einer Auflösung des Bioxyds sich abscheidet, ist molybdänsaures Molybdänbioxyd, Mo_2O_3 .

Chlormolybdän. Durch Erhitzen von Molybdän in Chlor entstehen dunkelrothe Dämpfe, die sich zu schwarzem krystallisirtem Tetrachlorid, MoCl_4 , verdichten. Bei überschüssigem Metall, oder durch Einwirkung von Wasserstoff, entsteht das dunkelrothe, minder flüchtige Trichlorid, MoCl_3 . Erhitzt man Molybdänbioxyd in Chlor, so sublimirt sich ein weisses krystallinisches Oxychlorid, $\text{Mo} \begin{Bmatrix} \text{Cl}^3 \\ \text{O}^2 \end{Bmatrix}$.

Schwefelmolybdän. Der Molybdänglanz, welcher dem Graphit gleicht, ist MoS_2 . Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Auflösungen von

Molybdänsäure braunes MoS^2 , welches in Schwefelkalium auflöslich ist, und eine Reihe von Schwefelsalzen, die Sulfomolybdate, bildet.

Beim Erhitzen der Molybdänchloride in Ammoniak entstehen Molybdännitretamide, d. h. Verbindungen, welche Stickstoff und Wasserstoff enthalten, in höherer Temperatur den letzteren abgeben, und schliesslich Molybdän hinterlassen.

Die Molybdänsäure wurde 1778 von Scheele entdeckt. Molybdän findet sich in Hüttenprodukten aus Kupferschiefer, namentlich in den Ofensauen der Roharbeit.

Wolfram.

At. = W = 184.

Kommt als Wolframerz (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul), als Scheelit (wolframsaurer Kalk) etc. vor.

Das Metall lässt sich durch Glühen von Wolframsäure in Wasserstoff oder mittelst Kohle in der Weissglühhitze als graues, höchstens etwas gesintertes Pulver darstellen. Seine Schmelzbarkeit im reinen Zustande ist noch nicht erwiesen. Es hat das hohe V. G. von 17,5. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Wolframsäureanhydrid. Von Säuren wird es nicht angegriffen.

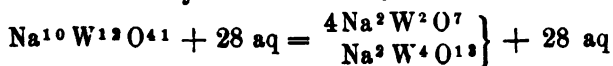
Man kennt zwei Oxyde des Wolframs, Wolframoxyd und Wolframsäure, in denen sich der Sauerstoff wie 2 : 3 verhält.

Wolframsäure, als Anhydrid WO^3 , wird erhalten durch Schmelzen des Wolframerzes mit kohlensaurem Natron, Ausziehen des wolframsauren Natrons mit Wasser, Abdampfen mit Chlorammonium, und Glühen des abgeschiedenen wolframsauren Ammoniaks an der Luft. Blassgelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver, dessen V. G. = 6,4 ist. Es ist unschmelzbar und kaum flüchtig.

Dieses Anhydrid entsteht aus der eigentlichen Wolframsäure, welche indessen kaum bekannt ist. Setzt man zu der Auflösung eines wolframsauren Salzes eine Säure, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher entweder eine Verbindung beider Säuren oder ein sehr saures wolframsaures Salz ist, und sich in vielem Wasser auflöst. Kocht man aber den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so wird er gelb, und ist nun H^2WO^4 , d. h. Wolframsäure.

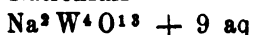
Ganz eigenthümlich verhält sich aber eine Modifikation, die Metawolframsäure, welche in Wasser löslich und stark sauer ist, fast nur lösliche, krystallisirende Salze giebt, aus dem Barytsalze durch Schwefelsäure erhalten wird, und deren Salze von Säuren nicht gefällt werden. Es ist noch unentschieden, ob diese Modifikation $H^2W^4O^{12}$ oder $H^2W^2O^7$ ist. Wird ihre Auflösung gekocht, oder mit einer Basis gesättigt, so verwandelt sie sich in gewöhnliche Wolframsäure.

Die wolframsauren Salze der gewöhnlichen (unlöslichen) Säuremodifikation sind äusserst zahlreich. Am einfachsten zusammengesetzt sind die der Säure H^2WO^4 entsprechenden, z. B. das Kalisalz K^2WO^4 , der Scheelit $CaWO^4$ und die im Wolframerz enthaltenen $FeWO^4$ und $MnWO^4$. Unter den Natronsalzen krystallisirt am besten

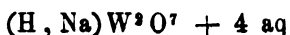


welches sein Krystallwasser bei 100° verliert. Analog ist das schwerlösliche Ammoniaksalz zusammengesetzt.

Metawolframsaures Natron bildet sich, wenn eine Auflösung von wolframsaurem Natron mit frisch gefällter Wolframsäure digerirt, oder mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, so lange sich der entstehende Niederschlag noch wieder auflöst. Farblose, verwitternde oktaedrische Krystalle. Es ist noch unentschieden, wie diese Salze zusammengesetzt sind, d. h. ob z. B. das Natronsalz



oder



ist.

Wolframbioxyd, WO^3 , entsteht bei mässigem Erhitzen von Wolframsäure in Wasserstoff als schwarzes, braunes oder kupferrothes glänzendes Pulver.

Wolframsaures Wolframoxyd, W^2O^5 , bildet sich im Wasserstoff bei noch niedrigerer Temperatur, oder bei Behandlung von Wolframsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink. Es ist intensiv blau, gleich der Molybdänverbindung, jedoch unlöslich.

Durch Glühen von saurem wolframsaurem Natron mit Wolframsäure in Wasserstoff bilden sich kleine goldgelbe in

Säuren und Alkalien unauflösliche Würfel, bei der Elektrolyse des geschmolzenen Natronsalzes ähnliche blaue Krystalle, welche als Verbindungen von wolframsaurem Natron mit wolframsaurem Wolframoxyd betrachtet werden. Man bezeichnet sie als Wolframbronze.

Chlorwolfram. Durch Erhitzen von Wolfram oder einem Gemenge aus Wolframsäure und Kohle in Chlor entstehen verschiedene Produkte. Insbesondere gegen das Ende bildet sich das Hexachlorid, WCl_6 , ein fester grauröthlicher Körper, schmelzbar, und in rothen Dämpfen sich verflüchtigend. In Wasserstoff erhitzt, liefert es graues Pentachlorid, WCl_5 . Aus überschüssigem Wolfram und Chlor erhält man rothes Tetrachlorid, WCl_4 . Ausserdem kennt man zwei Oxychloride, nämlich $W\begin{Bmatrix} Cl^3 \\ O^2 \end{Bmatrix}$, gelbliche Blättchen, und $W\begin{Bmatrix} Cl^4 \\ O \end{Bmatrix}$, eine rothe krystallinische Masse, flüchtiger als die übrigen Chlorverbindungen.

Schwefelwolfram. Durch starkes Erhitzen von Wolframsäure in Schwefeldämpfen oder Schwefelwasserstoff entsteht schwarzes WS^2 . Schmilzt man Wolframsäure mit Schwefel und kohlen-saurem Kali, so erhält man ein Salz in rothen Krystallen, K^2WS^4 , Kaliumsulfowolframiat; Säuren fallen aus seiner Lösung braunes WS^3 .

Gegen Stickstoff verhält sich Wolfram ähnlich wie Molybdän.

Die Wolframsäure wurde 1781 von Scheele in dem nach ihm benannten Scheelit entdeckt.

Wolframsaures Natron wird in der Färberei und beim Zeugdruck, so wie um Gewebe schwer verbrennlich zu machen angewendet. Die Säure selbst und das blaue wolframsaure Wolframoxyd kommen als Farben, die beiden Natronverbindungen als Broncen in den Handel. (S. ferner Stahl, Wolframstahl.)

Wolfram und Molybdän betrachtet man gewöhnlich als sechswerthige Elemente. Ihre Atomgewichte und ihre Volumgewichte sind = 2 : 1 (ihre Atomvolumen sind gleich). Sie bilden mit Chrom und Uran eine Gruppe, und sind in ihren

Säureanhydriden RO^2 gleich dem Schwefel, Selen und Tellur sechswerthig. Daneben bestehen aber auch chemische Beziehungen zu den vierwerthigen Elementen (Sn, Ti, Si) und zu den fünfwerthigen (V, Ta, Nb).

Platin.

At. = Pt = 198.

Kommt in Form von Körnern, selten grösseren Stücken, begleitet von Gold und einigen harten Mineralien im Sand von Flussbetten in der Provinz Choco des Staates Neu-Granada in Südamerika, bei Nischne-Tagil am Ural und auf der Insel Borneo vor. Jene Körner, gediegen Platin (Platin-erz) genannt, sind eine isomorphe Mischung von Platin und Eisen und enthalten zugleich kleine Mengen der dem Platin ähnlichen Metalle (Platinmetalle), des Iridiums, Palladiums, Rutheniums, Rhodiums und Osmiums.

Das Platinerz wird in Königswasser aufgelöst, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt, der einen Theil jener Metalle enthält. Die saure Auflösung wird mit Chlorammonium (Salmiak) versetzt, wodurch ein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) entsteht, welcher ausgewaschen und geglüht graues poröses Platin (Platinschwamm) liefert. Dieses wird stark zusammengepresst, weissglühend gemacht und gehämmert, bis es ein zusammenhängendes geschmeidiges Blech bildet.

Platin ist weiss, mit einem Stich ins Graue, besitzt grosse Geschmeidigkeit und Zähigkeit, so dass es sich zu dünnen Blättchen und zu äusserst feinem Draht verarbeiten lässt. Sein V. G. ist = 21,5, also grösser als das der meisten Metalle. Sein Schmelzpunkt liegt so hoch, dass es in gewöhnlichen Zugöfen nicht schmilzt; nur in den stärksten Gebläseöfen, vor dem Sauerstoff- oder Knallgasgebläse oder in besonderen Tiegeln aus Kalk, in welche man eine durch Sauerstoff angefachte Gasflamme leitet, kommt es in Fluss, und man hat auf letztere Art selbst grössere Massen flüssig gemacht und in Formen gegossen. Vor dem Schmelzen wird es weich,

und lässt sich in diesem Zustande durch Hämmern leicht vereinigen, d. h. es ist gleich dem Eisen schweisbar. Etwas über dem Schmelzpunkt verdampft es.

Behandelt man eine Auflösung von Platinchlorid mit reducirenden Körpern, z. B. Magnesium, Zink, feinertheiltem Eisen oder mit organischen Stoffen, so schlägt sich das Platin als ein schwarzes Pulver, Platinschwarz (Platinmohr), nieder.

Das Platin hat in jeder Form die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten; der graue Platinschwamm, besonders aber das Platinschwarz zeigen dieses Verhalten in hohem Grade. Die bei der Verdichtung frei werdende Wärme bewirkt die Verbindung vieler Gase, so z. B. von Sauerstoff und Wasserstoff (Knallgas), von Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid, von Sauerstoff und den Bestandtheilen des Ammoniaks oder Schwefelwasserstoffs. In manchen Fällen dieser Art wendet man Platindraht in Form einer Spirale an. Platinschwamm, an dem Docht einer Weingeistlampe befestigt, fährt nach dem Auslöschen der Flamme fort zu glühen und die Verbrennung des Alkohols zu unterhalten. Platinschwarz oxydirt die Dämpfe des gewöhnlichen und anderer Alkohole in der Luft unter Erglühen zu Essigsäure und anderen Säuren.

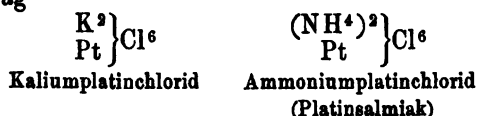
Das Platin wird zu den edlen Metallen gezählt, weil es sich an der Luft nicht oxydirt. Es ist in keiner Säure auflöslich; nur Gemische, welche Chlor entwickeln, z. B. Königswasser, lösen es mit gelbrother Farbe (als Platinchlorid) auf. Dagegen wird es von den reinen Alkalien z. B. Kaliumhydroxyd, von salpetersauren Alkalien und Erden in der Glühhitze oxydirt, weshalb solche Körper in Platingefässen nicht geglüht werden dürfen. Mit Phosphor, Arsen, Bor, Silicium und vielen Metallen bildet es schmelzbare Verbindungen.

Chlorplatin.

Die chlorreichste Verbindung, Platinchlorid, ist ein Tetrachlorid, PtCl_4 , das Platin ist mithin ein vierwerthiges Element, gleich den übrigen Platinmetallen. Allein im Platin-

chlorür, PtCl_2 , und in anderen Verbindungen, erscheint es nur zweiwerthig, gleich dem Zinn.

Platinchlorid, PtCl_4 , ist in der gelbrothen Auflösung des Platins in Königswasser enthalten, und bildet beim Abdampfen zerfliessliche rothbraune Krystalle. Es ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Setzt man zu seiner Auflösung ein Kali- oder Ammoniaksalz, so entsteht ein gelber Niederschlag



Diese Salze sind in sehr vielem Wasser löslich und krystallisiren in gelben oder röthlichen regulären Oktaedern. Das Kaliumsalz hinterlässt nach dem Glühen Chlorkalium und Platin, das Ammoniumsalz blos Platin (Platinschwamm). Platinchlorid ist hierdurch ein Reagens auf Kali und Ammoniak. Natriumplatinchlorid und andere ähnliche Salze sind in Wasser leicht auflöslich.

Platinchlorür, PtCl_2 , entsteht durch Erhitzen von Platinchlorid als grüngraues in Wasser unlösliches Pulver. Deim Durchleiten von schwefliger Säure durch eine Auflösung des Chlorids bleibt es mit rother Farbe aufgelöst; auf Zusatz von Chlorkalium bildet sich ein lösliches Salz, Kaliumplatinchlorür, K^2PtCl_4 , welches in dunkelrothen Krystallen anschießt.

Platinoxide.

Man kennt ein Platinoxid, PtO_2 , und ein Platinoxydul, PtO , braune oder schwarze Pulver, welche wahrscheinlich die Anhydride von Wasserstoffverbindungen sind, deren erstere als Platinsäure mit den Basen Salze liefert.

Schwefelplatin.

Auch hier giebt es PtS^2 und PtS , braunschwarz von Farbe, die mittelst Schwefelwasserstoff erhalten werden, da das Metall sich direkt mit Schwefel kaum verbindet. Sie lösen sich in Schwefelalkalien auf, bilden also Sulfosalze.

Das Platin ist seit der Mitte des 18. Jahrhunderts in Europa bekannt, und wurde durch Watson, Scheffer und Marggraf als eigenthümliches Metall beschrieben. Es wird zur Anfertigung von Destillations- und Kühlapparaten in Schwefelsäurefabriken, und von chemischen Apparaten, wie Schalen, Tiegeln, Röhren verwendet; in Russland prägte man einige Zeit lang Münzen aus Platin.

Die Platinmetalle Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium.

Das Platin wird, wie schon erwähnt, von kleinen Mengen aller dieser Metalle begleitet. Einzelne Körner aber sind reich an Iridium, andere bestehen grossentheils aus diesem, aus Ruthenium und Osmium. Palladium findet sich, mit Gold legirt, in Brasilien, und neben gediegenem Gold und Selenerzen als grosse Seltenheit bei Tilkerode am Harz.

Das Platin und seine fünf Begleiter bilden eine Gruppe, welche in zwei Abtheilungen zerfällt; die Glieder der ersten Abtheilung: Platin, Iridium und Osmium haben gleiches oder nahe gleiches Atomgewicht (198—200), und gleiches oder nahe gleiches V. G. (21—21,5); die zweite Abtheilung: Palladium, Rhodium und Ruthenium, zeigt dieselbe Uebereinstimmung oder Annäherung (Atg. = 104—106; V. G. = 11,5—12). Jedem Gliede der einen Abtheilung entspricht ein Glied der anderen, dem es in chemischer Beziehung analog ist, nämlich:

Platin und Palladium,
Iridium und Rhodium,
Osmium und Ruthenium.

Palladium, Pd. Gleicht dem Platin im Aeussern vollkommen. Ist schmelzbarer, überhaupt das leichtflüssigste Metall der ganzen Gruppe. Läuft beim Erhitzen blau an; löst sich in Salpetersäure auf; diese Auflösung ist gleich der in Königswasser viel dunkler als die des Platinchlorids; sie enthält Palladiumchlorid, PdCl_4 , daneben aber auch Chlorür, PdCl^2 . Mit Kaliumhydroxyd geglüht, verwandelt es sich in schwarzes Palladiumoxydul, welches beim Behandeln mit Wasser zurückbleibt. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, bildet es eine gelbe oder braune Masse, die sich mit gleicher Farbe in Wasser löst (Platin wird von saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen). Es hat zwei Oxyde: Palladiumoxydul und Palladiumoxyd, welche als Anhydride, PdO und PdO^2 , braun oder schwarz sind. Ihre Auflösungen in Säuren enthalten gelbe, braune oder rothe Salze, aus denen Alkalien die Basen (wahrscheinlich H^2PdO^2 und H^4PdO^4) braun oder gelb niederschlagen.

Platin und Palladium geben zwei Reihen von Doppelchlorüren; den dunkelrothen R^2PtCl^4 entsprechen gelbgrüne leicht lösliche R^2PdCl^4 (z. B.

Kaliumpalladiumchlorür); und den gelben R^2PtCl^6 entsprechen rothe schwer lösliche, mit jenen isomorphe R^2PdCl^6 (z. B. Kaliumpalladiumchlorid).

Palladium absorbiert unter allen festen Elementen die grösste Menge Wasserstoffgas, welches darin stark verdichtet ist, doch ist das Ganze keine chemische Verbindung.

Iridium, Ir. Weiss, aber spröde; schwerer schmelzbar als Platin. Oxydirt sich beim Glühen an der Luft, und wird in mässiger Hitze nicht reducirt. Löst sich in keiner Säure, auch in Königswasser nicht auf. Bildet beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ein braunes unlösliches Oxyd, bei längerem Schmelzen mit Salpeter eine schwarzgrüne Masse, welche mit Wasser eine blaue Auflösung von iridiensaurem Kali giebt. Wird durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zwar oxydirt, jedoch in Wasser nicht gelöst.

Das Iridium bildet vier Oxyde. Iridiumoxydul, IrO ; Iridiumsesequioxid, Ir^2O^3 , schwarz, unlöslich in Säuren; Iridiumbioxyd, IrO^2 , blau; Iridiumsäure, IrO^4 , giebt mit Kali ein Salz, dessen Auflösung blau ist.

Durch Erhitzen von Iridium in Chlor entsteht ein Trichlorid, $IrCl^3$, welches mit Chlorkalium oder anderen Chloriden leichtlösliche grüne Doppelchloride liefert, welche grüne Auflösungen geben. Ihre Formel ist R^2IrCl^6 . Erhitzt man Iridium, gemengt mit Chlornatrium, in Chlor, so bildet sich ein braunrothes Doppelchlorid von gleicher Farbe der Auflösung; die entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalze sind fast schwarz, schwer löslich, und alle sind den Salzen des Platins, deren Form sie besitzen, entsprechend = R^2IrCl^6 ; sie gehen also aus dem Tetrachlorid $IrCl^4$ hervor. In dieser Form ist Iridium in der Auflösung des rohen Platins in Königswasser enthalten.

Rhodium, Rh. Graues Pulver, schwerer schmelzbar als Platin, unlöslich in allen Säuren, wird durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd zu schwarzem, in Säuren unlöslichem Sesquioxid; giebt, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, eine gelbe Auflösung, worin Rhodiumsesequioxid. Man kennt ähnliche Oxydationsstufen, wie beim Iridium. Die Doppelchloride, $RRhCl^4$, aus dem Trichlorid $RhCl^3$ entstehend, sind roth und geben rosenrothe Lösungen.

Osmium, Os. Schwarzes Pulver, in der stärksten Hitze unschmelzbar, in Salpetersäure, leichter in Königswasser auflöslich. Es bildet ein Oxydul, OsO , Sesquioxid, Os^2O^3 , Bioxyd, OsO^2 , Osmiumsäure OsO^4 und eine Ueberosmiumsäure, OsO^4 (Os^2O^7 ?). Diese letztere, welche durch Verbrennen des Metalls oder durch Auflösen in Königswasser sich bildet, ist ein weisser, krystallisirter, in Wasser löslicher, schmelzbarer und flüchtiger Körper, dessen Dämpfe stark, chlorähnlich riechen und sehr heftig auf den Organismus wirken. Ueberosmiumsaures Kali ist in Lösung gelb und verwandelt sich durch einen Ueberschuss an Basis in grünes osmiumsaures Kali. Hierin liegt eine Analogie mit der Uebermangansäure. Es giebt auch rothe Doppelsalze, $ROsCl^4$, welche aus dem Trichlorid $OsCl^3$ entstehen, und noch dunklere, zum Theil schwerlösliche R^2OsCl^6 , aus dem Tetrachlorid $OsCl^4$ sich bildend.

Ruthenium, Ru. Grauweiss, spröde, nächst dem vorigen das strengflüssigste dieser Metalle, in Säuren fast unauflöslich; giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd schwarzgrünes rutheniumsaurer Kali, welches in Wasser eine orangerothe Auflösung bildet, und wird von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen. Mit dem Sauerstoff bildet es dieselbe Reihe von Oxyden, wie das Osmium, aber diese Oxyde werden bei gewöhnlicher Temperatur von Wasserstoff nicht reducirt, wie die aller übrigen Platinmetalle. Am häufigsten erhält man die gelbe Auflösung des Trichlorids, RuCl_3 , welches mit Chloralkalien violettbraune schwerlösliche Salze RRuCl_4 bildet. Die dem Tetrachlorid RuCl_4 entsprechenden Verbindungen R^2RuCl_6 sind rothbraun, in Lösung rosenroth. Die Ueber-rutheniumsäure hat ähnliche Eigenschaften wie die Ueberosmiumsäure, ist aber gelb.

Wollaston entdeckte 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium; Tennant fand 1804 das Iridium und Osmium auf, und Claus zeigte 1845 die Existenz des Rutheniums, welches bis dahin im Iridium übersehen worden war.

Gold.

At. = Au = 196.

Das Gold kommt nur metallisch vor, selten legirt mit Tellur oder Palladium; aber das gediegene Gold enthält stets Silber, mit welchem es isomorph ist; der Silbergehalt variirt von einem Minimum bis 36 p. C. Die Krystalle des Goldes gehören dem regulären System an, und sind um so blässer an Farbe, je mehr Silber sie enthalten. Das Gold findet sich auf Quarzgängen, in älteren krystallinischen Gesteinen, oder in dem durch Verwitterung derselben gebildeten Schuttlande. Im ersten Fall wird es bergmännisch gewonnen; die Quarzmassen werden gepocht und verwaschen oder mit Wasser und Quecksilber (auf Goldmühlen) anhaltend gerieben, wobei sich ein Goldamalgam bildet, welches durch Erhitzen das Quecksilber verliert. Der grösste Theil des Goldes wird jedoch aus Goldsand durch einen einfachen Schlämmprozess ausgewaschen (Goldwäschen).

Das Gold ist ein sehr verbreitetes Metall; Spuren von ihm finden sich in den meisten Schwefelkiesen und Arsenkiesen; auch das im Grossen gewonnene Silber ist oft goldhaltig (güldisch).

Früher schied man das Gold vom Silber durch Salpetersäure (Scheidewasser), welche bloß das letztere auflöst. Da diese Methode, wenn sie zur Bestimmung des Goldgehalts dienen soll, nur dann genaue Resultate giebt, wenn das Gold nicht viel mehr als $\frac{1}{4}$ der Legirung beträgt, so nannte man sie: Scheidung durch die Quart (Quartirung). Jetzt wird alles Silber vom Gold, selbst von Spuren desselben, durch Schwefelsäure geschieden, und heisst dies Verfahren das Affiniren. Die granulirte Legirung wird in gusseisernen Kesseln mit Schwefelsäure erhitzt; das Silber löst sich als schwefelsaures Silber auf, und das Gold bleibt zurück.

Reines Gold erhält man aus goldhaltigen Legirungen durch Auflösen in Königswasser und Fällern mit Eisenvitriol, wobei es ein braunes Pulver bildet.

Es ist gelb, äusserst geschmeidig, so dass feinstes Blattgold eine Dicke von nur $\frac{1}{10000}$ Linie hat; solche dünne Blättchen lassen grünes Licht hindurch. Sein V. G. ist 19,3. Es schmilzt schwerer als Silber und Kupfer. Von den einzelnen Säuren wird es nicht angegriffen, wohl aber vom Königswasser und allen Flüssigkeiten, welche Chlor liefern, z. B. Chlorwasser, oder Salpeter mit Chlorwasserstoffsäure, oder Kochsalz mit Salpetersäure. Die Auflösung ist gelb und enthält Goldchlorid.

Chlorgold.

Goldchlorür, AuCl , entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids, ist gelblich, und zersetzt sich durch Wasser in Metall und Chlorid.

Goldchlorid, AuCl^3 , durch Abdampfen einer Auflösung von Gold in Königswasser, ist dunkelroth, zerfliesslich. Durch Zusatz von Chlorkalium erhält man gelbrothe Krystalle von Kaliumgoldchlorid $= 2\text{K AuCl}^4 + 5\text{aq.}$; mittelst Chlornatrium ähnliches Natriumgoldchlorid $= \text{Na AuCl}^4 + 2\text{aq.}$

Goldauflösungen werden durch Phosphor, phosphorige Säure, viele Metalle, Antimontrichlorid, Eisenoxydsalze, Oxalsäure u. s. w. metallisch gefällt. Mit zinnsaurem Zinnoxydul geben sie einen purpurrothen Niederschlag, Goldpurpur genannt, welcher früher zur Darstellung des rothen Goldglases (Rubin-

glas) diene, das aber jetzt aus weissem Glas mit Zusatz von Goldchlorid dargestellt wird.

Goldoxyde. Schwefelgold.

Goldoxydul, Au^2O , aus Goldchlorür und Kaliumhydroxyd; dunkelviolettes Pulver, zerfällt äusserst leicht in Oxyd und Metall.

Goldoxyd, Au^3O_3 , besser Goldsäure, erhält man durch Erhitzen einer Auflösung von Goldchlorid mit kohlen-saurem Natron als braunes Pulver, welches am Licht sich reducirt. Seine Verbindungen sind wenig bekannt, doch weiss man, dass es mit den Basen lösliche und unlösliche Salze giebt, z. B. goldsaures Kali, $\text{K[AuO}^3\text{]}$.

Zwischen dem Oxydul und der Säure liegt wahrscheinlich zum mindesten noch eine Oxydationsstufe.

Schwefelgold lässt sich direkt nicht erhalten. Aus Goldchlorid fällt Schwefelwasserstoff braunes Au^3S_3 , welches in Schwefelalkalien löslich ist, und Schwefelsalze bildet.

Knallgold ist ein grünbraunes Pulver, welches aus Goldchlorid durch Ammoniak niederfällt, und Stickstoff enthält.

Das Gold erscheint im Chlorid (Bromid, Jodid), Oxyd und Sulfid als ein dreiwerthiges Element.

Die technische Verwendung des Goldes ist bekannt. Zur Vergoldung von Metallen überzieht man die Fläche mit Goldamalgam, glüht und polirt (Feuervergoldung) oder man legt sie in eine Lösung von Kaliumgoldcyanür, welche durch einen schwachen elektrischen Strom zersetzt wird (galvanische Vergoldung). Porzellan vergoldet man durch Auftragen von feinertheiltem Gold mit einem Schmelzfluss, Einbrennen und Poliren, Holz u. s. w. durch Auftragen von Blattgold, welches durch Leim befestigt wird.

Silber.

At. = Ag = 108.

Das Silber findet sich metallisch (gediegen), und in mannfachen Verbindungen, von denen folgende die wichtigsten Silbererze sind:

Silberglanz	= Ag^2S .
Miargyrit	= AgSbS^2 .
Rothgültigerz, dunkles	= Ag^3SbS^3 .
„ lichtet	= Ag^3AsS^3 .
Sprödglasserz	= $\text{Ag}^{12}\text{Sb}^2\text{S}^9$.
Silberhaltiges Fahlerz	= $\text{R}^4\text{Sb}^2\text{S}^7$.

(R = Ag, Cu, Fe, Zn)

Silberhornerz, Chlorsilber = AgCl .

Ausserdem ist der meiste Bleiglanz, (Schwefelblei) PbS , silberhaltig, und dient zur Gewinnung des Silbers.

Diese ist gewöhnlich mit der des Bleis oder Kupfers verbunden. Silberhaltige Bleierze schmilzt man in Schachtöfen mit Eisen und Schlackenzuschlägen oder eisenreichen Schlacken überhaupt, und erhält silberhaltiges Blei (Werkblei) und gleichfalls silberhaltigen Bleistein, d. h. ein Gemisch von Schwefeleisen und Schwefelblei, welcher, wiederholt geröstet und mit Eisen etc. geschmolzen, abermals Werkblei und Bleistein liefert. Dieser wird durch erneutes Rösten und Schmelzen allmählig entsilbert. Oder man röstet die Erze und schmilzt sie mit bleioxydhaltigen Zuschlägen, wobei sie gleichfalls Werkblei und Bleistein liefern. Das Werkblei wird in einem runden Gebläse-Flammofen (Treibheerd) geschmolzen, wobei der Sauerstoff der Luft das Blei in Bleioxyd (Bleiglätte) verwandelt, und das Silber übrig bleibt.

Aus silberhaltigen Kupfererzen stellt man durch Schmelzprozesse einen Kupferstein dar, d. h. ein Gemisch von Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelsilber u. s. w., welchen man feingepulvert in einem Flammofen röstet, wobei die Schwefelmetalle sich in schwefelsaure Salze verwandeln. Durch stärkere Hitze sucht man die Sulfate des Kupfers und Eisens zu zersetzen und in reine Oxyde zu verwandeln, während

das schwefelsaure Silber, dessen Zersetzung eine höhere Temperatur erfordert, sich erhält und mit Wasser ausgezogen wird. Aus dieser Auflösung fällt man das Silber durch Kupfer. Diese und ähnliche Methoden nennt man Extractionsmethoden.

Ganz abweichend ist das Verfahren der Silbergewinnung aus eigentlichen Silbererzen in Amerika (Mexiko, Peru); hier bedient man sich der Amalgamation, d. h. man mischt die mit Wasser äusserst fein gemahlene Erzmasse mit Kochsalz, später mit geröstetem Kupferkies, sogenanntem Magistral, dessen Wirkung auf seinem Gehalt an schwefelsaurem Kupferoxyd beruht, und endlich mit Quecksilber. Aus dem Kochsalz (Chlornatrium) und dem schwefelsauren Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorid; dies giebt, indem es sich in Kupferchlorür verwandelt, Chlor an das Silber ab, und das Chlorsilber wird durch das Quecksilber zerlegt, wobei Quecksilberchlorür und Silberamalgam entstehen. Das durch Auswaschen erhaltene Amalgam wird destillirt, um das Quecksilber zu verflüchtigen.

Auch in Europa hatte die Amalgamation in modificirter Gestalt Eingang gefunden, ist aber in neuerer Zeit durch die Extractionsmethoden verdrängt worden.

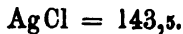
Aus dem mit Kupfer legirten Silber (Münzen) erhält man reines Silber dadurch, dass man jenes in Salpetersäure auflöst, und das Silber durch Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium als Chlorsilber fällt. Das ausgewaschene Chlorsilber wird mit Zinkblech, Wasser und ein wenig Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch es sich zu Silber reducirt, welches man unter Soda oder Potasche zu einem sogenannten Regulus zusammenschmilzt.

Das Silber besitzt die weisseste Farbe und den stärksten Glanz unter allen Metallen, krystallisirt in den Formen des regulären Systems, ist fast ebenso geschmeidig wie das Gold (Blattsilber von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke; feinsten Draht) und hat ein V. G. = 10,5. Es schmilzt leichter als Gold und Kupfer. Geschmolzenes Silber spritzt während des Abkühlens, d. h. es entlässt Sauerstoff, den es im geschmolzenen Zustande absorbirt hatte, wodurch einzelne Theile umhergeworfen werden. Gleich dem Gold oxydirt es sich nicht an der Luft.

Es wird von Salpetersäure und beim Erhitzen von Schwefelsäure aufgelöst, von Chlorwasserstoffsäure kaum angegriffen.

In seinen chemischen Verhältnissen hat das Silber die grösste Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen: Kalium, Natrium, Lithium. Gleich diesen bildet es mit 1 At. der einwerthigen Elemente Chlor, Brom, Jod etc. Verbindungen, ist also gleich allen diesen und dem Wasserstoff einwerthig. Diese Analogie spricht sich ferner in der Isomorphie der Verbindungen aus, insofern die Salze von Kalium, Natrium, Lithium und Silber aus einer und derselben Säure isomorph sind, wiewohl die Heteromorphie diese Regel öfters stört.

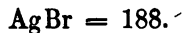
Chlorsilber.



Sein Vorkommen als Silberhornerz und seine Bildung ist bereits erwähnt. Selbst äusserst kleine Mengen Silber in Auflösungen verrathen sich durch den Niederschlag, den Chlorwasserstoffsäure in ihnen hervorbringt, weshalb beide gegenseitig als sehr empfindliche Reagentien betrachtet werden. Der Niederschlag von Chlorsilber ist weiss, käsig, wird aber am Licht violett, schmilzt und erstarrt als eine durchscheinende zähe Masse (daher Hornsilber).

Es krystallisirt in regulären Formen, gleich den Chloriden von Kalium, Natrium u. s. w., und löst sich in den Auflösungen dieser Salze auf, nicht zu einer Verbindung, sondern lediglich zu einer isomorphen Mischung. Durch Metalle (Zink, Eisen, Quecksilber u. s. w.), durch Schmelzen mit Alkalien oder Erden, so wie durch Wasserstoff wird das Chlorsilber zu Silber reducirt.

Bromsilber.



Kommt in Chile unter den dortigen Silbererzen vor, und bildet sich aus Silberauflösungen und Bromkalium oder Bromnatrium. Das Bromsilber ist hellgelb, wird am Licht geschwärzt und verhält sich in vieler Hinsicht dem Chlorsilber gleich.

Jodsilber.

$\text{AgJ} = 235.$

Jodwasserstoffsäure verwandelt Silber unter Entwicklung von Wasserstoff in Jodsilber, welches sich krystallinisch abscheidet. Als gelben pulverigen Niederschlag erhält man es aus Silberauflösungen durch Jodkalium. Es ist in Ammoniak unauflöslich, im Gegensatz zu Chlor- und Bromsilber, wird aber gleich diesen am Licht dunkel.

Das Verhalten der drei Silbersalze am Licht beruht darauf, dass ein kleiner Theil derselben zu Chlorür, Ag^2Cl , oder Bromür, Ag^2Br , reducirt wird, welches sich leicht in Silber und Chlorid etc. zersetzt. Hierin besteht die Veränderung, welche Silberplatten oder Papiere, die mit einer dünnen Schicht jener Silbersalze überzogen sind, durch das Licht erleiden, und ihre Anwendung in der Photographie.

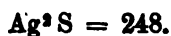
Chlor-, Brom- und Jodsilber lösen sich in unterschwefligsaurem Natron leicht auf, so dass man sich dieses Salzes bei photographischen Arbeiten bedient, um das unveränderte Silbersalz nach der Einwirkung des Lichts fortzunehmen.

Basen und Oxyde des Silbers.

Silberoxyd, Ag^2O , fällt als Anhydrid aus Silbersalzen durch starke Basen (Kalium- oder Calciumhydroxyd) als braunes Pulver nieder. Wahrscheinlich entsteht zuerst die lösliche Basis, Silberhydroxyd, HAgO , von welcher 2 Mol. $= \text{H}^2\text{Ag}^2\text{O}^2$ sich dann in das Anhydrid Ag^2O und H^2O zerlegen. Das Silberoxyd zersetzt viele Salze, und scheidet die Basen derselben ab. Von Mangan- und Eisenoxydulsalzen und überhaupt allen denjenigen, deren Basen sich leicht höher oxydiren, wird es in Silberoxydul, Ag^4O , verwandelt, einen schwarzen Körper, welcher sich leicht in Silberoxyd und Silber zerlegt.

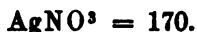
Andererseits entsteht Silbersuperoxyd, AgO , wenn Silber in Ozon sich oxydirt, oder wenn eine Silberauflösung elektrolytisch zersetzt wird. Es ist ein schwarzes krystallinisches Pulver.

Schwefelsilber.



Der Silberglanz (Glaserz) ist die Verbindung, welche sich auch durch Erhitzen von Silber mit Schwefel, so wie durch Fällung von Silberauflösungen durch Schwefelwasserstoff bildet. Schwefelsilber ist schwarz und verliert den Schwefel in der Hitze nicht. Während das Gold sich direkt nicht mit Schwefel verbindet, zeigt das Silber starke Anziehung zu demselben; es läuft in Luft, welche Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, oder in organischen schwefelhaltigen Verbindungen (Eiweiss) in Folge der Bildung von Schwefelsilber braun oder schwarz an.

Salpetersaures Silber.



Die Auflösung des Silbers in Salpetersäure giebt beim Verdampfen das Salz in durchsichtigen farblosen zweigliedrigen Krystallen. Es wirkt ätzend, und wird geschmolzen in Stängelchen gegossen, welche als Höllenstein (*Lapis infernalis*) officinell sind. Seine Lösung schwärzt organische Stoffe, z. B. die Oberhaut durch Absatz von metallischem Silber.

Silberlegirungen (Goldlegirungen).

Das Silber wird gleich dem Gold zu Münzen und Schmuckgeräthen verarbeitet, wobei man beide Metalle mit einander oder mit Kupfer legirt.

Zur Anfertigung der Münzen werden die Metalle in dem richtigen Verhältniss in Graphittiegeln zusammengeschmolzen; die Legirung wird in eiserne Formen zu Zainen ausgegossen, diese werden bis zur erforderlichen Dicke gewalzt, und mittelst eines Durchstosses in Scheiben von der Grösse der Münze verwandelt. Nachdem sie gewogen (justirt) worden, erhalten sie zwischen gussstählernen Stempeln die Prägung. Das Gewicht einer Münze heisst Schrot, der Gehalt an edlem Metall (Feingehalt) Korn. An die Stelle des früheren besondern Münzgewichts (Karath, Mark, Loth, Grän) ist jetzt mit

Recht das Decimalgewicht getreten, und wird der Feingehalt in Tausendeln ausgedrückt.

So haben die französischen Silbermünzen einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$, d. h. 1000 Th. bestehen aus 900 Th. Silber und 100 Th. Kupfer.

In Preussen wird ein Pfund = 500 Gramm Silber zu 30 Thalern ausgeprägt; jedes Thalerstück enthält also $16\frac{2}{3}$ Grm. Silber. Sein Feingehalt ist wie in Frankreich = $\frac{900}{1000}$.*) Die $\frac{1}{2}$ Thalerstücke besitzen dagegen einen Feingehalt von nur $\frac{820}{1000}$. Von den kleineren Silbermünzen enthalten

			Feingehalt
414 $\frac{1}{2}$	Thalerstücke	(21 Sgr.)	$\frac{875}{1000}$
1035 $\frac{1}{3}$	" "	(1 ")	$\frac{820}{1000}$
2070 $\frac{1}{6}$	" "	($\frac{1}{2}$ ")	

je ein Pfund reines Silber.**)

Es wiegen ein Pfund = 500 Gramm überhaupt:

27 Thalerstücke.

93,6 $\frac{1}{2}$ Thalerstücke.

155,25 $\frac{1}{2}$ " "

227,7 $\frac{1}{3}$ " "

455,4 $\frac{1}{6}$ " "

Der Feingehalt einiger Goldmünzen ist:

Holländische Dukaten 971 Tausendtel

Napoleons (25 Franken) 900 "

Preussische Kronen 900 "

Aeltere Friedrichsd'or 893 "

Die Legirungen für Schmuckwaaren sind von sehr verschiedenem Gehalt. Silberwaaren haben in Deutschland $\frac{720}{1000}$ — $\frac{800}{1000}$, in Frankreich $\frac{850}{1000}$ und $\frac{900}{1000}$, was aus dem legalen Stempel zu ersehen ist.

Das Versilbern erfolgt in gleicher Art wie das Vergolden.

Um Münzen und sonstige Silberwaaren zu probiren, giebt es zwei Methoden; 1. die ältere, auf trockenem Wege, die Cupellation: die abgewogene Probe wird mit Blei zusammengeschmolzen, auf einer Kapelle, die mit Knochenasche ausge-

*) Ebenso die süddeutschen und österreichischen Gulden. 1 preuss. Thaler = $1\frac{1}{2}$ süddeutsche = $1\frac{1}{2}$ österreichische Gulden.

**) Ein Frank, $\frac{900}{1000}$ fein, wiegt 5 Grm., enthält also 4,5 Grm. Silber.

schlagen ist, unter der Muffel abgetrieben (ähnlich dem Treiben im Grossen S. 153), und das zurückbleibende Silberkorn gewogen. 2. Die neuere volumetrische Probe: die Auflösung der Legirung in Salpetersäure wird mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt gefällt; aus dem Volum der verbrauchten Salzlösung folgt der Silbergehalt.

Quecksilber.

At. = Hg = 200.

1 Mol. = 1 At.

2 Vol. = 1 At. = 1 Mol.

Nur an einzelnen Orten findet sich das natürliche Schwefelquecksilber, der Zinnober (Idria in Oestreich, Almaden in Spanien, Californien, Peru, China). Man gewinnt das Metall aus ihm, indem man ihn in eigenen Oefen bei Luftzutritt erhitzt; dadurch entstehen schweflige Säure und Quecksilberdämpfe, welche in Condensationsvorrichtungen sich zu dem flüssigen Metall verdichten.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall; bei -39° wird es fest. Es hat (bei 0°) ein V. G. = 13,596. Schon bei mittlerer Luftwärme verdampft es, aber sein Siedepunkt liegt erst bei 360° . Das V. G. des Quecksilberdampfs ist = 100 (6,92 gegen Luft). Da 1 At. Quecksilber = 200 ist, so sind 2 Vol. = 1 At.; das Quecksilber macht folglich eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, dass 1 Vol. eines einfachen Gases = 1 At. des Körpers ist. Dies gilt für das Quecksilber im freien Zustande, denn in flüchtigen Quecksilberverbindungen muss das Vol. des Quecksilberdampfs = dem Atom = 200 angenommen werden. Quecksilberdämpfe wirken äusserst schädlich beim Einathmen.

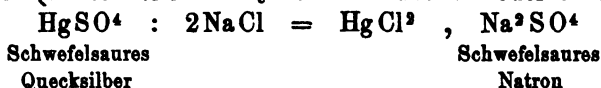
Das Quecksilber wird bei gewöhnlicher Temperatur nur durch aktiven Sauerstoff oxydirt; erhitzt man es an der Luft, so verwandelt es sich etwas unterhalb seines Siedepunkts allmählig in krystallisirtes rothes Oxyd. Dagegen verbindet es sich direkt mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel.

Es löst sich in Salpetersäure, und beim Erhitzen in Schwefelsäure auf.

Chlorquecksilber.

Es giebt zwei Verbindungen beider Elemente, Chlorid und Chlorür.

Quecksilberchlorid, HgCl^2 . Diese Verbindung erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Chlorwasserstoffsäure oder durch Kochen von Quecksilber mit Schwefelsäure und Erhitzen des schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Chlornatrium in Glaskolben, in deren oberen Theil das Chlorid sublimirt (daher der Name Quecksilbersublimat oder Sublimat).



Es bildet weisse zweigliedrige Krystalle oder krystallinische Stücke, deren V. G. = 5,4 ist. In der Hitze schmilzt es, siedet bei etwa 300°, und hat in Dampfform ein V. G. = 135,5 (9,36 gegen Luft). Da

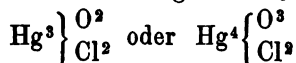
$$1 \text{ Vol. Quecksilber} = 200 \text{ (s. oben)}$$

$$2 \text{ „ Chlor} = 71$$

$$\text{so ist } 1 \text{ Mol. HgCl}^2 = 271 = 2 \text{ Vol.}$$

Das Quecksilberchlorid löst sich in 18 Th. kalten und in 4 Th. kochenden Wassers, leichter noch in Alkohol auf. Es gehört zu den stärksten Metallgiften, und wird als Arzneimittel (Mercurius sublimatus corrosivus), sowie zur Conservirung von Pflanzen und Thierstoffen benutzt.

Versetzt man seine Auflösung mit einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag von amorphem Quecksilberoxyd, HgO . Wendet man aber wenig von der starken Basis an, oder statt ihrer kohlenaures Alkali, so entstehen braune Fällungen von Quecksilberoxychlorid.



Quecksilberchlorid bildet mit Chlorkalium oder Chlorammonium krystallisirende Doppelchloride, $\text{R}^2 \text{HgCl}^4 + \text{aq}$.

Quecksilberchlorür, HgCl oder HgCl^2 , entsteht beim Vermischen der Lösung von einem Quecksilberoxydulsalz mit Chlorwasserstoffsäure, oder beim Einleiten von schwefliger Säure in Chloridlösung als weisser Niederschlag; gewöhnlich

stellt man es aber auf dieselbe Art wie Quecksilberchlorid dar, indem man das schwefelsaure Quecksilberoxyd mit eben soviel Metall zusammenreibt, als man aufgelöst hatte, und dies Gemisch mit Kochsalz sublimirt.*) Das Sublimat kocht man mit Alkohol aus, um jede Spur anhängenden Chlorids zu entfernen. Das Chlorür bildet viergliedrige Krystalle oder eine weisse strahlig krystallinische Masse, deren V. G. = 7,1 ist, und die am Licht bräunlich wird. Es verflüchtigt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen; sein Dampf hat ein V. G. = 117,75 (8,14 gegen Luft). Da

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Vol. Quecksilber} & = & 200 \\ 1 \text{ „ Chlor} & = & 35,5 \\ \hline & = & 235,5 \end{array}$$

so ist 1 Mol. = HgCl = 2 Vol. Dampf. Viele Chemiker nehmen das Mol. G. aber doppelt, $\text{Hg}^2\text{Cl}^2 = \text{HgCl}^2$ und glauben, das Quecksilberchlorür bilde 4 Vol. eines Gemenges von Quecksilberchlorid- und Quecksilberdampf, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen.

Quecksilberchlorür ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; doch wird es von Chlorwasserstoffsäure langsam in Chlorid und Metall zersetzt und dadurch grau. Durch Kalilauge (Auflösung von Kaliumhydroxyd), Ammoniak, Kalkwasser wird es geschwärzt, indem Quecksilberoxydul entsteht.

Es ist unter dem Namen Calomel ein sehr wichtiges Arzneimittel.

Bromquecksilber.

Das Quecksilberbromid, HgBr^2 , und das Quecksilberbromür, HgBr , haben in jeder Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

Jodquecksilber.

Quecksilberjodid, HgJ^2 , stellt man dar durch Vermischen der Auflösungen von Chlorid und von Jodkalium. Es fällt als scharlachrothes Pulver nieder, ist löslich in Alkohol

*) Oder man erhitzt ein Gemenge von 271 Th. Chlorid und 100 Th. Quecksilber.

und bildet rothe viergliedrige Krystalle. Durch Schmelzen verwandelt es sich unter Freiwerden von Wärme in eine heteromorphe Modifikation, welche sich verflüchtigt und in gelben zweigliedrigen Krystallen sublimirt, die jedoch durch Reiben wieder in die rothe Modifikation übergehen. Es löst sich leicht in Jodkalium auf, und bildet ein gelbes krystallisirendes Doppeljodid, K^2HgJ^4 .

Quecksilberjodür, HgJ , fällt als grüner Niederschlag aus Quecksilberoxydauflösungen durch Jodkalium, zersetzt sich aber am Licht in Jodid und Metall.

Oxyde und Basen des Quecksilbers.

Quecksilberoxyd, HgO , erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder durch langes Erhitzen des Metalls an der Luft*) (S. 159). Es ist eine rothe schwere krystallinische Masse. Fällt man ein Quecksilberoxydsalz (das Chlorid) durch eine starke Basis, so erhält man einen gelben Niederschlag von feinertheiltem amorphem Quecksilberoxyd. Es schwärzt sich beim Erhitzen und zerfällt dann in Quecksilber und Sauerstoff. Es ist sehr giftig. Die eigentliche Basis der Quecksilberoxydsalze, H^2HgO^2 , ist bis jetzt nicht bekannt.

Quecksilberoxydul, Hg^2O , fällt aus Quecksilberoxydsalzen durch starke Basen als schwarzes Pulver nieder, zersetzt sich aber in der Wärme und am Licht in Oxyd und Metall. Die noch unbekannte Basis jener Salze würde $HHgO$ sein.

Schwefelquecksilber.

Quecksilbersulfuret, HgS , bildet fast das einzige Quecksilbererz, den Zinnober, welcher im sechsgliedrigen System krystallisirt, sich durch seine rothe Farbe und vollständige Flüchtigkeit in der Hitze auszeichnet. Viel Zinnober wird künstlich dargestellt, indem man die Bestandtheile in Fässern, die horizontal um ihre Axen sich drehen, zu schwarzem amorphem Schwefelquecksilber vereinigt und dies in Kolben subli-

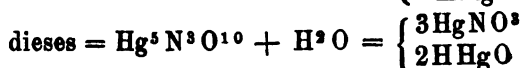
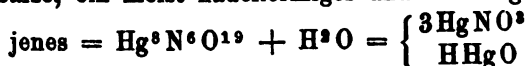
*) In älterer Zeit Mercurius praecipitatus ruber per se genannt.

mirt, wobei es in krystallisirten Zinnober übergeht. Schwefel und Quecksilber verbinden sich, wenn man sie zusammen erhitzt, unter Feuererscheinung zu Zinnober. Auch auf nassem Wege geht das schwarze amorphe Sulphuret in Zinnober über, z. B. durch Erwärmen eines Gemisches von Quecksilber und Schwefel mit Kalilauge; reibt man dasselbe anhaltend, so wird das zuerst entstandene schwarze Sulfuret plötzlich zu Zinnober. Der Grund dieser Verwandlung ist die Löslichkeit des Schwefelquecksilbers in einem Gemisch von Schwefelkalium und Kaliumhydroxyd, wobei sich ein krystallisirendes Salz, $K^2HgS^2 + 5 aq$, bildet. Der Zinnober hat ein V. G. = 8, schwärzt sich beim Erhitzen und giebt in höherer Temperatur an der Luft Quecksilberdämpfe und schweflige Säure. Er ist nur in Königswasser auflöslich. Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberoxydsalzen die schwarze amorphe Modifikation. Bei Anwendung von Quecksilberchlorid entsteht anfangs ein weisser Niederschlag von Chlorschwefelquecksilber, $Hg^2S^2Cl^2$.

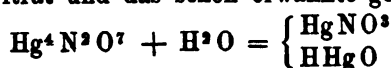
Diquecksilbersulfuret, Hg^2S , fällt als schwarzer Niederschlag aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoff, und zersetzt sich leicht in HgS und Hg .

Salpetersaures Quecksilber.

Die Nitate des Quecksilbers bilden sich beim Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure; ist das Metall im Ueberschuss, so entstehen nur Oxydulsalze. Zuerst krystallisirt zwei und eingliedriges normales Nitrat, $2HgNO^3 + aq$, welches beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes zersetzt wird. Später krystallisiren basische Salze, ein meist nadelförmiges und ein eingliedriges,



Diese Salze zersetzen sich schon durch kaltes Wasser in das normale Nitrat und das schon erwähnte gelbe Nitrat,



welches durch längere Einwirkung des kochenden Wassers sich schwärzt, indem sich Quecksilber abscheidet, und salpetersaures Quecksilberoxyd sich auflöst.

Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salpetersäure entsteht salpetersaures Quecksilberoxyd, $\text{Hg N}^2 \text{O}^6$, welches schwer krystallisirt.

Das Quecksilber bildet mit den meisten Metallen isomorphe Mischungen, Amalgame genannt, die zum Theil krystallisiren. Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel.

Im Chlorid und Oxyd ist das Quecksilber zweiwerthig, im Chlorür und Oxydul aber einwerthig, gleich dem Silber und den Alkalimetallen.

Diejenigen Chemiker, welche das Mol. des Chlorürs als $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2$ betrachten, müssen auch $\text{HgHg} = \text{Hg}$ als zweiwerthig ansehen.

Kupfer.

At. = Cu = 63,4.

Das Kupfer findet sich metallisch (gediegen), oxydirt, besonders aber als Schwefelkupfer; am häufigsten ist der Kupferkies (Schwefelkupfer und Schwefeleisen).

Kupfererze werden gewöhnlich geröstet und mit Zuschlag von Schlacken, Flussspath u. s. w. verschmolzen; das Resultat dieses Processes (Roharbeit) ist Kupferstein (Rohstein), ein Gemisch der Sulfurete von Kupfer und Eisen, häufig Silber, Blei, Zink, Nickel etc. enthaltend. Durch wiederholtes Rösten und Schmelzen (Concentriren oder Spuren) erhält man einen kupferreicheren Stein, Spurstein, welchen man stärker röstet und dann reducirend schmilzt. Das Produkt, Schwarzkupfer (Rohkupfer), ist ein unreines sprödes Metall, welches einem oxydirenden Schmelzprocess in Heerden (das Gaarmachen) oder in Flammöfen (das Raffiniren) unterworfen wird, wodurch die fremden Metalle oxydirt und verschlackt werden. Reich an Eigenthümlichkeiten sind die Kupferhüttenprocesse im Mansfeldischen (die Kupferschieferarbeit) und die in Wales.

Das Kupfer ist durch seine rothe Farbe ausgezeichnet; es krystallisirt in regulären Formen, ist sehr geschmeidig und zähe, hat ein V. G. = 8,8, und schmilzt weit schwerer als Silber. An der Luft geglüht, oxydirt es sich zu Oxydul, dann zu Oxyd (Kupferasche, Kupferhammerschlag); an feuchter Luft oder in der Erde überzieht es sich allmählig mit einer grünen Schicht von kohlensaurem Kupferoxyd (edlem Grünspan). Es löst sich am leichtesten in Salpetersäure auf; Chlorwasserstoffsäure greift es nicht an; verdünnte Schwefelsäure löst es bei Luftzutritt langsam auf,*) concentrirte beim Erhitzen (S. 62). Die Kupferauflösungen sind blau (Chlorid grün). Sie werden von Ammoniak intensiv blau gefärbt; Eisen fällt das Kupfer aus ihnen metallisch.

Chlorkupfer.

Man kennt ein Chlorid und ein Chlorür.

Kupferchlorid, CuCl_2 , durch Auflösen von Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen der grünen Flüssigkeit, und Erhitzen des Rückstandes. Braungelbe Masse. Krystallisirt als $\text{CuCl}_2 + 2 \text{aq}$ mit grüner Farbe.

Kupferchlorür, CuCl , erhält man durch starkes Erhitzen des Chlorids, welches die Hälfte Chlor verliert; oder durch Erhitzen von Kupfer in Chlor; oder durch Auflösen von Kupferoxydul in Chlorwasserstoffsäure. Im letzteren Fall entsteht eine gelbbraune Auflösung, aus welcher das Kupferchlorür durch Wasser als weisses krystallinisches Pulver gefällt wird. Es löst sich farblos in Ammoniak, allein diese Auflösung wird an der Luft schnell blau.

Basen und Oxyde des Kupfers.

Es sind vier Oxyde bekannt, in welchen der Sauerstoff sich = 1:2:4:6 verhält: Suboxydul, Oxydul, Oxyd, Sesquioxyd.

Kupferoxyd, CuO . Durch Glühen von Kupfer an der

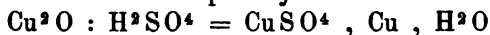
*) Dasselbe thun auch organische Säuren, z. B. Essigsäure, daher Vorsicht bei Anwendung kupferner Gefässe zur Bereitung von Speisen. Kupfersalze wirken brechenenerregend, selbst giftig.

Luft, oder durch Erhitzen von salpetersaurem oder kohlen-
saurem Kupferoxyd erhält man es in Form eines schwarzen
Pulvers. Es wird von Wasserstoff, Kohle u. s. w. zu Kupfer
reducirt, und von Säuren mit blauer Farbe zu Kupferoxyd-
salzen aufgelöst.

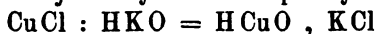
Es ist das Anhydrid des Kupferhydroxyds, der Basis
dieser Salze. Diese Basis erhält man durch Zusatz von Ka-
liumhydroxyd zu der Auflösung der Salze; sie ist schön blau
gefärbt, und $= \frac{H^2}{Cu} \} O^2$ (dihydrische Basis). Durch Erhitzen
zerfällt sie, selbst unter Wasser, in schwarzes Anhydrid CuO
und Wasser.

Kupferoxyd dient zur Darstellung blauer und grüner
Gläser und Emailen.

Kupferoxydul, $Cu^2O = CuO$, kommt als Mineral,
Rothkupfererz, in braunrothen regulären Krystallen vor, und
bildet sich beim Rösten von Schwefelkupfer mit denselben
Eigenschaften. In feinzertheiltem Zustande ist es ein hell-
rothes Pulver, welches niederfällt, wenn man die Auflösung
eines Kupferoxydsalzes, vermischt mit Traubenzucker oder
anderen reducirenden organischen Körpern, mit Kalilauge ver-
setzt und erhitzt. (Deshalb ist eine Kupferauflösung ein Re-
agens für Zucker). In Chlorwasserstoffsäure löst es sich zu
Kupferchlorür auf (S. 165). Mit verdünnter Schwefelsäure
bildet es schwefelsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer.



Durch Behandlung von Kupferchlorür mit Kalilauge schei-
det sich ein gelber Körper aus, die Basis der Kupferoxyd-
salze, Dikupferhydroxyd oder Kupferhydroxydul.

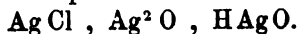


Basis

Die beiden Chloride, Oxyde und Basen des Quecksilbers
und des Kupfers sind analog zusammengesetzt; beide Metalle
sind zweierwerthig in

$HgCl^2, CuCl^2; HgO, CuO; H^2HgO^2, H^2CuO^2;$
dagegen einwerthig in

$HgCl, CuCl; Hg^2O, Cu^2O; HHgO, HCuO,$
und diese letzteren entsprechen den Silberverbindungen



Setzt man zu weissem Glase Kupferoxydul, und schmilzt dasselbe ein, so ist das Glas farblos, wird aber durch Behandlung im Feuer intensiv roth. Mit diesem rothen Glase überzieht man weisses Glas (Ueberfangsglas).

Kupfersuboxydul, Cu^4O . Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorür in Kalilauge eine Kupferoxydauflösung, so bildet sich gelbes Dikupferhydroxyd, dann grünes Suboxydul, endlich rothes metallisches Kupfer, daher ist es schwer, den grünen Körper rein zu erhalten. Er oxydirt sich an der Luft und ist ein Analogon des Silberoxyduls Ag^4O .

Kupfersesquioxyd, (Kupfersäure). Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kali auf das blaue Kupferhydroxyd H^2CuO^2 entsteht eine rothe Auflösung, in welcher das Kalisalz jener höheren Oxydationsstufe enthalten ist. Sie selbst aber ist noch nicht für sich bekannt, da ihre Verbindung sehr leicht in Kali, Kupferoxyd und Sauerstoff zerfällt, scheint aber Cu^3O^3 zu sein.

Schwefelkupfer.

Dem Oxyd und dem Oxydul entsprechen zwei Sulfurete.

Kupfersulfuret, CuS , lässt sich nur aus Kupferoxydsalzen durch Schwefelwasserstoff erhalten. Ist schwarz und zersetzt sich beim Erhitzen in Dikupfersulfuret und Schwefel. Kommt in geringer Menge in der Natur vor (Kupferindig).

Dikupfersulfuret, $\text{Cu}^2\text{S} = \text{CuS}$, bildet den Kupferglanz, ferner einen Bestandtheil der übrigen geschwefelten Kupfererze, aller Kupfersteine (S. 164) und entsteht beim Erhitzen von Kupfer mit Schwefel. Beide Elemente verbinden sich sehr leicht mit einander: in fein zertheiltem Zustande schon beim Zusammenreiben; Kupfer verbrennt in Schwefeldampf mit vielem Glanz und starker Wärmeentwicklung. Die Verbindung ist dimorph; denn die künstlich dargestellte krystallisirt regulär, der Kupferglanz zweigliedrig.*^o) Es ist grauschwarz, verwandelt sich beim Rösten theils in Oxydul und Oxyd, theils in schwefelsaures Kupferoxyd.

^o) Auch das Ag^2S ist dimorph und in beiden Formen (welche als Mineralien vorkommen) isomorph mit CuS .

Buntkupfererz heisst eine isomorphe Mischung von CuS , Cu_2S und FeS . Der Kupferkies, das wichtigste Kupfererz,

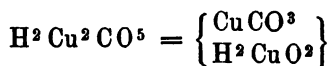
ist $\left. \begin{array}{l} \text{CuS} \\ \text{FeS} \end{array} \right\}$

Kupfersalze.

Schwefelsaures Kupferoxyd, CuSO_4 , ist das wichtigste der Kupferoxydsalze. Es bildet mit 5 Mol. Wasser blaue eingliedrige Krystalle, welche Kupfervitriol (blauer oder cyprischer Vitriol) heissen, und entsteht durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefelsäure (S. 165), durch Auflösen von Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure, wird aber im Grossen durch Rösten von Schwefelkupfer (künstlich bereitetem, oder Kupfersteinen, Kupferkies etc.) und Auslaugen mit Wasser, so wie bei der Silberscheidung durch Extraction und Affiniren (S. 154) gewonnen. Der Kupfervitriol löst sich in 4 Th. kalten Wassers auf, verliert beim Erwärmen das Krystallwasser und wird weiss. Beim Glühen giebt er die Anhydride von Schwefelsäure und von schwefliger Säure, so wie Sauerstoff, und hinterlässt schwarzes Kupferoxyd. In Ammoniak löst er sich mit intensivblauer Farbe zu einer Kupferammoniumverbindung auf.

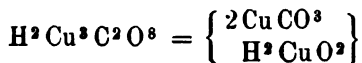
Kupfervitriol findet vielfache technische Anwendung in der Färberei, zur Darstellung grüner und blauer Farben, zur Conservirung des Holzes (Eisenbahnschwellen) u. s. w.

Kohlensaures Kupferoxyd. Das normale Carbonat CuCO_3 ist nicht bekannt. Der grüne Niederschlag, welchen kohlensaures Kali oder Natron in Kupferoxydsalzen bildet, ist



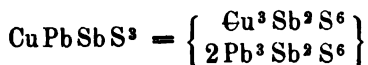
Diese Verbindung bildet ein schön grünes, zwei- und eingliedrig krystallisirtes Mineral, Malachit. Erst bei 300° verlieren diese Körper Kohlensäure und Wasser und hinterlassen schwarzes Kupferoxyd; beim Kochen mit Wasser aber tritt diese Zersetzung schon theilweise ein, wobei die grüne Farbe schwärzlich wird.

Ausserdem giebt es ein schön blaues gleichfalls zwei- und eingliedrig krystallisirtes Mineral, Kupferlasur

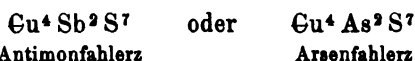


Arsenigsäures Kupferoxyd. Aus Kupfervitriollösung fällt arsenige Säure ein grünes Salz (Scheele's Grün), welches als grüne Farbe dient. Noch schöner ist das arsenig-essigsaure Salz (Schweinfurter Grün).

In der Natur kommen mehre Schwefelsalze des Kupfers vor; so z. B. ist der Bournonit eine isomorphe Mischung von 1 Mol. Schwefelantimonkupfer und 2 Mol. Schwefelantimonblei,



In den Fahlerzen ist ein Schwefelantimonkupfer



Antimonfahlerz

Arsenfahlerz

enthalten.

Kupferlegirungen.

Siliciumkupfer. Eine solche Legirung erhält man direkt oder durch Schmelzen von Kupfer, Kieselfluorkalium und Kalium oder Natrium. Bei einem Gehalt von 12 p. C. Silicium ist sie fast weiss, hart und spröde. Durch Schmelzen derselben mit Kupfer gewinnt man (bei 5 p. C. Si) eine broncefarbige, welche für Maschinentheile sehr brauchbar ist.

Zinnkupfer. Hierher gehört das Kanonenmetall (Geschützmetall, Stückgut) und die antike Bronze mit 10 p. C. Zinn; das Glockenmetall (Glockenspeise) und die Legirung der chinesischen Becken (Gong-Gongs) mit 16 — 22 p. C. Zinn, sämmtlich von röthlicher Farbe; mit 66 p. C. Zinn erhält man die weisse Legirung für Teleskopspiegel. Aus den kupferreicheren Legirungen scheidet sich bei langsamer Abkühlung eine weisse sehr harte krystallisirte aus, welche Cu^6Sn ist. Die moderne Bronze besteht aus Kupfer und Zink, etwas Zinn und selbst Blei.

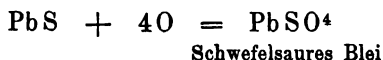
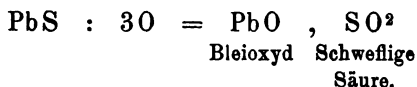
Messing und Neusilber sind zinkhaltige Legirungen. S. Zink.

Blei.

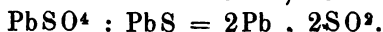
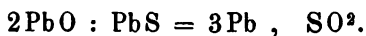
At. = Pb = 207.

Das Blei findet sich vorzugsweise als Schwefelblei (Bleiglanz), seltener als kohlen-saures (Weissbleierz), schwefelsaures (Bleivitriol), phosphorsaures (Pyromorphit) und arsensaures Blei (Mimetesit).

Die Gewinnung des Blei's aus dem Bleiglanz, PbS, erfolgt dadurch, dass man ihn in einem Flammofen eine Zeit lang bei Luftzutritt glüht (röstet), und dann bei verstärktem Feuer die Masse zum Schmelzen bringt, wodurch Blei ausfliesst. Das Schwefelblei verwandelt sich beim Rösten in ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Blei.



Beide wirken in der zweiten Periode der Arbeit auf das unzersetzte Schwefelblei.



Ist der Bleiglanz silberhaltig, so verschmilzt man ihn nach S. 153. Das beim Abtreiben des silberhaltigen Blei's (Werkblei's) entstandene Bleioxyd (Bleiglätte) reducirt man in Schachtöfen durch Kohle, und erhält so metallisches Blei. Unreines Blei wird gelinde geschmolzen (gesaigert, raffinirt), wobei das reine abfliesst, und ungeschmolzene Legirungen von Blei mit Antimon, Kupfer, Zink etc. zurückbleiben.

Das Blei hat eine blaugraue Farbe und starken Glanz, krystallisirt in regulären Formen, ist weich und wenig fest; sein V. G. ist = 11,4. Es gehört zu den leichtflüssigen Metallen, denn es schmilzt schon bei 335°; in starker Hitze ist es flüchtig. An der Luft verliert es seinen Glanz, und bedeckt sich mit einer weissen Haut von kohlen-saurem Blei. In Berührung mit Luft und kohlen-säurehaltigem Wasser löst sich ein wenig als Hydroxyd auf; ist das Wasser hart, d. h. enthält es Chloride oder Sulfate, so ist dies nicht der Fall. An

der Luft geschmolzen, verwandelt es sich in graues Suboxyd, dann in gelbes Oxyd. Es löst sich nur in Salpetersäure auf, denn wenn es auch von Chlorwasserstoffsäure und von Schwefelsäure angegriffen wird, so hindern doch die entstehenden schwerlöslichen Salze Chlorblei und schwefelsaures Blei, weil sie sich niederschlagen, den weiteren Angriff. Deshalb sind Bleipfannen und Kessel bei vielen technisch-chemischen Arbeiten mit Säuren die zweckmässigsten. Bei Luftzutritt lösen aber auch schwache Säuren, z. B. organische, wie Essigsäure, Blei auf, daher Bleigefässe bei der Zubereitung von Nahrungsmitteln nicht anwendbar sind.

Chlorblei.

Es giebt nur eine Verbindung, PbCl^2 , ein weisses krystallinisches Pulver, beim Vermischen von Bleiauflösungen mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium etc. sich abscheidend. Es ist in Wasser schwer löslich, und schmilzt beim Erhitzen.

Bromblei, PbBr^2 , ist dem Chlorid ganz ähnlich.

Jodblei, PbJ^2 , ist ein schön gelber Niederschlag aus Bleiauflösungen und Jodkalium.

Das Blei gehört hiernach zu den zweiwerthigen Elementen.

Basis und Oxyde des Blei's.

Man kennt ein Suboxyd, Oxyd, Sesquioxyd und Bioxyd (Superoxyd) des Blei's.

Bleisuboxyd, Pb^2O , ein schwarzes Pulver, entsteht beim Erhitzen des Blei's an der Luft, reiner durch Erhitzen von oxalsaurem Blei bei Luftausschluss. Mit Säuren zersetzt es sich in Bleioxyd und Blei.

Bleioxyd, PbO . Durch Schmelzen von Blei bei Luftzutritt, oder durch Erhitzen von kohlenaurem oder salpetersaurem Blei erhält man es als gelbes Pulver (Massicot), schmelzbar, dabei aber krystallinisch und roth werdend. Ein geschmolzenes Bleioxyd ist die Bleiglätte (S. 153), welche

freilich fast immer Kupfer, Eisen, Thonerde, Kalk, Kieselsäure enthält. An der Luft zieht jedes Bleioxyd Wasser und Kohlensäure an, und zerfällt zu weissem Pulver. Mit den Silikaten (Glas, Thon) schmilzt es sehr leicht zusammen.

Versetzt man eine Bleiauflösung mit Kalilauge, so entsteht ein weisser Niederschlag; dies ist die Basis der Bleisalze, Bleihydroxyd, H^2PbO^2 , welches beim Erhitzen in Wasser und Bleioxyd (Anhydrid) zerfällt.

Beide Körper lösen sich in einem Ueberschuss von Kalilauge oder anderen starken Basen auf; das Hydroxyd spielt hierbei die Rolle einer Säure. Aus der Auflösung in Kali- oder Natronlauge krystallisirt das Anhydrid von gelber oder rother Farbe.

Mennige, ein schön rothes Pulver, wird durch gelindes Erhitzen des gelben amorphen Bleioxydes (des Massikots) bei Luftzutritt dargestellt, und ist Pb^3O^4 . Entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, zersetzt sich mit Salpetersäure in Bleioxyd, welches sich auflöst, und in braunschwarzes Bioxyd, welches zurückbleibt. Beim Erhitzen hinterlässt sie Bleioxyd, während Sauerstoff entweicht. Man betrachtet die Mennige gewöhnlich als PbO , Pb^2O^3 . Dient als Farbe.

Bleisesquioxyd, Pb^2O^3 . Fällt aus der Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge durch ein unterchlorigsaures Salz als rothbrauner Niederschlag. Verhält sich gegen Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und beim Erhitzen wie Mennige.

Bleibioxyd (Bleisuperoxyd), PbO^2 , wird aus dem Sesquioxyd oder aus Mennige durch Salpetersäure erhalten. Braunschwarz; giebt mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, beim Erhitzen Bleioxyd und Sauerstoff, und verwandelt sich in dem Anhydrid der schwefligen Säure unter Erhitzung in weisses schwefelsaures Blei.

Schwefelblei.

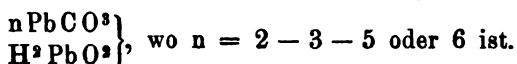
Der Bleiglanz ist Bleisulfuret, PbS ; künstlich durch Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel darstellbar; krystallisirt in regulären Formen und hat ein V. G. = 7,5. Durch Fällung von Bleiauflösungen mit Schwefelwasserstoff fällt amor-

phes schwarzes Schwefelblei nieder. Die Verbindung schmilzt schwerer als das Metall.

Bleisalze.

Salpetersaures Blei, PbN^2O^6 , durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure, bildet farblose oder weisse reguläre Krystalle, die in Wasser etwas schwer löslich sind. Giebt beim Erhitzen Bleioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff.

Kohlensaures Blei. Im Mineralreich findet man das normale Salz PbCO^3 als Weissbleierz in weissen glänzenden zweigliedrigen Krystallen. Kohlensaures Natron giebt in Bleiaufösungen einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Temperatur und Verdünnung sich ändert, der aber stets ein basisches Salz ist,



Mit dem Namen Bleiweiss bezeichnet man ein Gemenge dieser basischen Carbonate, in welchem gewöhnlich das zuerst angeführte ($n = 2$) vorherrscht. Man stellt es durch Einleiten von Kohlensäure in die Auflösung von basisch essigsau-rem Blei (durch Kochen von Essigsäure mit überschüssiger Bleiglätte) dar. Ist so viel gefällt, dass die Flüssigkeit nicht mehr basisch (alkalisch) reagirt, so fällt sich bei weiterem Einleiten von Kohlensäure das unter dem Mikroskop krystal-lisirt erscheinende normale Carbonat.

Die ältere (holländische) Methode der Bleiweissbereitung besteht darin, dass man Bleiplatten in Töpfe steckt, die etwas Essig enthalten, sie bedeckt und mit Lohe oder Mist umhüllt längere Zeit stehen lässt. Es scheint, dass hierbei die Bildung von basisch essigsau-rem Blei der des Bleiweisses vorangeht. Das Bleiweiss, eine vielgebrauchte weisse Anstrichfarbe, wird in den billigeren Sorten mit feingemahlenem Schwerspath, auch mit Kreide versetzt.

Schwefelsaures Blei, PbSO^4 , kommt als Bleivitriol vor, und fällt aus Bleiaufösungen durch Schwefelsäure oder

schwefelsaure Salze in Form eines weissen Pulvers. Es ist selbst in Säuren kaum auflöslich und in der Hitze unzersetzbar.

Unter den Mineralien finden sich mehrere Schwefelsalze des Blei's, insbesondere Schwefelantimonblei, welches einen Bestandtheil des Bournonits bildet (S. 169).

Bleilegirungen.

Zinnblei. Das Zinn wird häufig mit Blei legirt verarbeitet. Das Schnellloth der Klempner besteht ebenfalls aus Zinn und Blei. Schmilzt man beide zusammen, so erstarrt beim Abkühlen die Mischung PbSn^3 bei 187° in der übrigen noch flüchtigen Masse. Als Rose'sches Metall bezeichnet man ein Gemisch aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth, welches schon bei 94° , also unterhalb des Kochpunkts vom Wasser, schmilzt. Man bedient sich seiner oder ähnlicher leichtflüssiger Legirungen zur Herstellung von Abgüssen und Formen für den Holzschnitt, Kattundruck u. s. w. Das Letternmetall der Schriftgießer besteht aus Antimon und Blei.

Thallium.

At. = Tl = 204.

Findet sich in sehr kleiner Menge in manchen Schwefelkiesen, und geht beim Rösten oder Verbrennen derselben in den Flugstaub oder in den Schlamm der Schwefelsäurekammern über. Ausserdem in Salzsöolen (Nauheim).

Das Thallium ist weiss, sehr weich, hat ein V. G. = 11,8, schmilzt schon bei 290° , verflüchtigt sich beim Glühen und färbt blaue Flammen grün. An der Luft bedeckt es sich fast so rasch wie die Alkalimetalle mit einer weissen Hydroxydschicht, ebenso unter Wasser, Alkohol etc., und lässt sich am besten in concentrirter Glycerinlösung aufbewahren. Es wird von Salpetersäure und Schwefelsäure, kaum aber von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Durch Verbrennen des Thalliums entsteht braunes Thalliumoxyd, Tl^2O , welches sich in Wasser zu einer alkalischen und ätzenden Flüssigkeit auflöst. Aus dieser Auflösung scheidet sich beim Verdunsten die Basis der Salze, Thalliumhydroxyd = HTlO , als krystallinischer Körper ab, welcher aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Die Thalliumoxydsalze besitzen ein hohes V. G., sind isomorph mit den Kalisalzen, z. B. das Sulfat, Tl^2SO^4 , das Nitrat, TlNO^3 , das lös-

hichte von allen. Chlorwasserstoffsäure fällt aus ihnen schwerlösliches Thalliumchlorid, $TlCl$, welches dem Chlorblei höchst ähnlich ist^{*)}. Zink scheidet aus den Lösungen dieser Salze krystallisirtes Thallium ab.

Aus der Auflösung des Metalls in Königswasser erhält man gelbe Blättchen von Thalliumtrichlorid, $TlCl_3$, welches schwer löslich ist. Vermischt man seine Lösung mit Kalilauge, so schlägt sich ein brauner Körper nieder, welcher Thalliums sesquioxyd = Tl_2O^3 ist. Derselbe löst sich in Säuren auf, und aus den Auflösungen krystallisiren Dithalliumsalze (in 1 Mol. $2Tl = Tl_2$ enthaltend).

Das Thallium ist in wissenschaftlicher Hinsicht von grossem Interesse; es steht einerseits dem Kalium, andererseits dem Mangan, Chrom etc. nahe. Die Thalliumsalze sind giftig.

Das Thallium wurde 1862 gleichzeitig von Crookes und Lamy entdeckt, und ist noch sehr selten. Es zeigt im Spectrum eine grüne Linie.

Indium.

At. = In = 113,7.

Höchst selten, in einzelnen Arten Zinkblende und im Flugstaub mancher Röstöfen. Ein weisses dehnbares, weiches Metall, dessen V. G. = 7,4 ist. Es schmilzt sehr leicht, schon bei 176° , liefert ein flüchtiges Chlorid und weisse Salze, aus denen starke Basen weisses schleimiges Hydroxyd, H^+InO^+ , fällen, welches beim Erhitzen hellgelbes Indiumoxyd, In_2O^3 , hinterlässt. Schwefelwasserstoff schlägt aus den Auflösungen dunkelgelbes Schwefelindium nieder.

Indium färbt die Löhthrohrflamme blau, und zeigt im Spectrum eine blaue Linie. Es wurde von Reich und Richter entdeckt.

Kadmium.

At. = Cd = 112.

1 Mol. = 1 At.

2 Vol. = 1 At. = 1 Mol.

Der Greenockit, ein sehr seltenes Mineral, ist Schwefelkadmium. Die sehr häufige Zinkblende (Schwefelzink) enthält oft Schwefelkadmium, und der Zinkspath (kohlen-saures Zink) enthält zuweilen kohlen-saures Kadmium. Daher gewinnt man das Kadmium gemeinschaftlich mit dem Zink, und da es flüch-

^{*)} Das Jodid ist gelb, gleich dem Jodblei. Gegen Platinchlorid verhalten sich die Thalliumsalze wie die des Kaliums und Ammoniums.

tiger als dieses ist, so ist das zuerst destillirende Zink am reichsten an Kadmium. Ein solches Zink löst man in einer Säure auf, fällt das Kadmium durch Schwefelwasserstoff, verwandelt das Schwefelkadmium in Oxyd und reducirt dies durch Kohle oder Wasserstoff.

Das Kadmium ist zinnweiss, weich und geschmeidig; es krystallisirt in regulären Formen und hat ein V. G. = 8,6. Es ist leichter schmelzbar und flüchtiger als Zink*). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu braunem Oxyd. Es löst sich in den Säuren leicht auf.

Alkalien geben in den Auflösungen der Kadmiumsalze einen weissen Niederschlag von Kadmiumhydroxyd, H^2CdO^2 , der Basis der Salze, welcher durch Erhitzen in Wasser und das schon erwähnte braune Kadmiumoxyd, CdO , zerfällt; dieses krystallisirt in regulären Formen, hat ein V. G. = 8,1, lässt sich auch durch Erhitzen des kohlensauren oder salpetersauren Kadmiums erhalten, und ist unschmelzbar und feuerbeständig.

Kadmiumchlorid, $CdCl^2$, ist schmelzbar, flüchtig und leicht löslich. Schwefelsaures Kadmium krystallisirt als $3CdSO^4 + 8aq$. Kohlensaures Kadmium, als Niederschlag erhalten, ist $CdCO^3$.

Schwefelkadmium, CdS . Das natürliche ist der gleich dem Zinnober sechsgliedrig krystallisirte Greenockit. Im amorphen Zustande erhält man die Verbindung durch Zersetzung der Kadmiumsalze mit Schwefelwasserstoff als schön gelben Niederschlag, als Malerfarbe brauchbar. Es wird durch Schmelzen für sich oder mit Alkali und Schwefel in den krystallisirten Zustand übergeführt, und hat dann ein V. G. = 4,6.

Das Kadmium ist gleichfalls ein zweierthiges Element.

Kadmiumlegirungen. Sie sind sehr leichtflüssig; ein Schnellloth aus Blei, Zinn und Kadmium ist sehr zähe, lässt sich gut hämmern und walzen, und ein Rose'sches Metall (S. 174), mit Kadmium versetzt, schmilzt schon bei 70°.

*) Der Kadmiumdampf hat ein V. G. = 56, mithin sind, gleichwie beim Quecksilber, 2 Vol. = 1 At.

Das Kadmium wurde 1818 von Herrmann und von Stromeyer fast gleichzeitig entdeckt.

Zink.

At. = Zn = 65.

Findet sich als Zinkoxyd (Rothzinkerz), als Schwefelzink (Zinkblende), als kohlen-saures Zink (Zinkspath und Zinkblüthe), und als kieselsaures Zink (Kieselzinkerz).

Das meiste Zink wird aus dem Zinkspath (Galmei) gewonnen, welcher gebrannt und dadurch in Zinkoxyd verwandelt wird, worauf man ihn mit Kohlenklein mengt und in feuerfesten thönernen Retorten (Muffeln) oder Röhren glüht. Das reducirte Zink verflüchtigt sich, und das durch Abkühlung verdichtete flüssige Metall wird in Vorlagen gesammelt. Man schmilzt es in eisernen Kesseln, giesst es in Platten und walzt diese zu Blech.

Das Zink krystallisirt sechsgliedrig, hat körnigen oder blättrigen Bruch und bläulichweisse Farbe. Es ist etwas spröde, bei 100—150° geschmeidig, bei 200° wieder sehr spröde. Es hat ein V. G. = 7,0—7,15, je nachdem es in starker oder mässiger Hitze geschmolzen war; gewalztes wiegt bis 7,2. Es schmilzt noch vor dem Glühen bei etwa 400°, und verwandelt sich in stärkerer Hitze in Dampf. An der Luft bedeckt es sich mit einer grauen Haut von kohlen-saurem Zink; erhitzt, verbrennt es mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd. In Säuren löst es sich leicht auf.

Zinkoxyd und Zinkhydroxyd.

Alkalien bilden in Zinkauflösungen einen weissen Niederschlag, Zinkhydroxyd, die Basis der Zinksalze, H^2ZnO^2 . Durch Erhitzen zerfällt derselbe in Wasser und Zinkoxyd, ZnO , welches beim Verbrennen von Zink oder beim Glühen von kohlen-saurem Zink gleichfalls zurückbleibt. Weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelbes Pulver. Krystallisirtes Zinkoxyd bildet sich bei Hüttenprocessen (Zinkofenbruch)

und findet sich als Rothzinkerz. Zinkoxyd ist unschmelzbar und feuerbeständig, und wird in starker Hitze von Wasserstoff und von Kohlenoxyd reducirt.

Es wird in neuerer Zeit durch Verbrennen von Zinkdämpfen dargestellt, als Zinkweiss in den Handel gebracht, und anstatt des Bleiweisses als weisse Anstrichfarbe benutzt.

Schwefelzink.

Die Zinkblende ist Schwefelzink, ZnS . Sie krystallisirt regulär, hat eine gelbe, braune oder schwarze Farbe und enthält dann Schwefeleisen in isomorpher Beimischung. Schwefel und Zink verbinden sich direkt nicht gut. Schwefelwasserstoff fällt aus Zinksalzen weisses amorphes Schwefelzink.

Zinksalze.

Das Zink ist ein zweiwerthiges Element, und seine Salze sind in der Regel isomorph mit denen des Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts und Magnesiums.

Chlorzink, ZnCl_2 , ist schmelzbar und flüchtig.

Schwefelsaures Zink, durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure, krystallisirt als $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{ aq}$ in zweigliedrigen Formen. Es wird im Grossen durch Rösten und Auslaugen von Zinkblende gewonnen und als Zinkvitriol (weisser Vitriol), der aber oft eisen- und kupferhaltig ist, für Arzneizwecke und bei der Bereitung von Firnissen gebraucht. In starker Glühhitze zersetzt sich das Salz in Zinkoxyd, schweflige Säure und Sauerstoff.

Kohlensaures Zink. Der Zinkspath oder Galmei ist das normale Carbonat ZnCO_3 . Durch Fällung von schwefelsaurem Zink mit Kalibicarbonat erhält man einen krystallinen wasserhaltigen Niederschlag $= 2 \text{ ZnCO}_3 + 3 \text{ aq}$. Wendet man aber normales kohlensaures Alkali an, so ist der Niederschlag ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung je nach der Concentration und Temperatur wechselt, häufig aber

$$= \text{H}^4 \text{ Zn}^3 \text{ C O}^7 = \left. \begin{array}{l} \text{ZnCO}_3 \\ 2 \text{H}^2 \text{ ZnO}^2 \end{array} \right\} \text{ ist.}$$

Zinklegirungen.

Die wichtigsten sind die aus Kupfer und Zink bestehenden, das Messing, welches 70 p. C. Kupfer, und der Rothguss, welcher 85 p. C. Kupfer enthält, wiewohl dies Verhältniss beider Metalle je nach der Anwendung abgeändert wird.

Eisen.

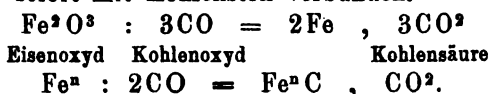
At. = Fe = 56.

Das Eisen ist unter allen Metallen das verbreitetste, es findet sich oxydirt und geschwefelt. Metallisches Eisen kommt nur als Meteoreisen auf die Oberfläche der Erde.

Zur Gewinnung dieses wichtigen Metalls dienen blos die oxydirten Verbindungen des Mineralreichs (Eisenerze). Diese sind: Magneteisen (Eisenoxydoxydul), Eisenglanz und Rotheisenstein (Eisenoxyd), Brauneisenstein (Eisenhydroxyd) und Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul).

Die Gewinnung des Eisens aus diesen Erzen ist eine indirekte, denn ihre Verschmelzung liefert Kohleneisen (Roheisen), aus welchem durch einen besonderen oxydirenden Schmelzprocess das metallische Eisen (Stabeisen) hervorgeht.

Die Eisenerze brechen theils in Quarz (Kieselsäure), theils in Kalkstein (kohlensaurem Kalk). Jene werden mit Kalkstein, diese mit Quarz oder anderen kieselsäurehaltigen Zuschlägen gemengt (beschickt), Erze beider Art werden direkt gemischt (gattirt), und die Beschickung wird in Schachtöfen mit Gebläse (Hohöfen) in der Art verschmolzen, dass man durch die obere Oeffnung (Gicht) abwechselnde Portionen der Beschickung und des Brennmaterials (Holzkohle, Koak, Steinkohle) einträgt. Durch die reducirenden glühenden Gase (Kohlenoxyd insbesondere) wird das Eisenoxyd reducirt, das Eisen aber sofort mit Kohlenstoff verbunden.



Während das Kohleneisen (Roheisen) schmilzt, verbinden sich Kieselsäure und Kalk zu der gleichfalls flüssigen Hohofenschlacke, einem Kalksilikat, welche das Roheisen bedeckt.

Dieses lässt man von Zeit zu Zeit aus dem Ofen in Sandformen fließen, in denen es erstarrt.

Ausser Kohlenstoff (bis 5 p. C.) enthält das Roheisen kleine Mengen Silicium, selbst Phosphor, welche durch Reduktion von etwas Kieselsäure und Phosphorsäure der Beschickung entstanden sind, so wie häufig Mangan, welches in den Eisenerzen verbreitet ist.

Aus leichtschmelzbaren Erzen (Braun- und Spatheisenstein) und bei Holzkohlen, überhaupt unter Umständen, wo die Temperatur im Hohofen nicht zu hoch ist, entsteht weisses Roheisen; aus strengflüssigen Erzen erbläst man dagegen, namentlich bei Koaks, graues Roheisen. Jenes ist in seiner vollkommensten Form, dem Spiegeleisen, silberweiss, grossblättrig, äusserst hart und spröde; es löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, ohne dass Kohlenstoff sich abscheidet; das Wasserstoffgas ist mit dem Dampfe eines eigenthümlich riechenden Kohlenwasserstoffs gemengt. Im weissen Roheisen ist der Kohlenstoff ganz und gar an das Eisen gebunden. Graues Roheisen hat eine mehr oder weniger dunkle Farbe, ist blättrig oder körnig, viel weniger hart, selbst etwas geschmeidig, und daher allein für Gusswaaren tauglich (Gusseisen), während das weisse zur Gewinnung von Stabeisen und Rohstahl dient. Beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure verhält es sich wie das weisse, lässt aber schwarze Blättchen von Graphit zurück, welche der Masse des Kohleneisens eingemengt waren; das graue Roheisen ist also ein Gemenge von kohlenstoffärmerem weissem Roheisen mit Graphit.

In Folge des Siliciumgehalts hinterlässt das Roheisen beim Auflösen Leukon (S. 130), während etwas Kieselsäure in die Auflösung geht. Der Phosphor verwandelt sich in Phosphorsäure. Die sehr kleine Menge Schwefel, welche in manchem Roheisen vorkommt, entweicht als Schwefelwasserstoff. Auch Kupfer und Arsen finden sich oft vor.

Das Roheisen schmilzt in starker Rothglühhitze; das graue wird bei schneller Abkühlung weiss, hart und spröde. An der Luft geglüht, verliert es in Folge von Oxydation Kohlenstoff und wird stahl- oder stabeisenartig.

Die Umwandlung des weissen Roheisens in Stabeisen erfolgt entweder durch Umschmelzen mit Holzkohlen und mit

Hülfe des Gebläses in einem Heerd (Frischheerd, Frischfeuer), das Frischen des Eisens, oder in einem mit Steinkohlen geheizten Flammofen (Puddelofen), das Puddeln. In beiden Fällen oxydirt der atmosphärische Sauerstoff einen Theil Eisen, Kohlenstoff und Silicium, es entsteht kiesel-saures Eisenoxydul (Frisch- und Puddlingschlacke) und der Ueberschuss des oxydirten Eisens (Oxydoxydul) zersetzt sich mit dem Rest des Kohlen- und Siliciumeisens, so dass das Eisen zuletzt in Stabeisen übergeht, wobei es seinen flüssigen Zustand verliert, und knetbare, teigige Massen (Luppen) bildet, welche unter dem Hammer ausgereckt werden.

Das Stabeisen enthält noch alle Bestandtheile des Roheisens, jedoch nur in sehr kleiner Menge (Kohlenstoff 0,01 — 0,5 p. C.). Es ist grauweiss, glänzend, spaltbar nach den Flächen des Würfels, sehr zähe und geschmeidig, und in geschmiedeten oder gewalzten Massen von sehniger und hakiger Textur. Jene Eigenschaften und seine Festigkeit bedingen seine vielfache Anwendung, allein schon kleine Mengen Schwefel machen es rothbrüchig, etwas grössere von Phosphor kaltbrüchig. Es ist in der Weissglühhitze (Schweiss-hitze) weich, lässt sich schweissen (getrennte Massen vereinigen sich unter dem Hammer), aber nicht schmelzen. Sein V. G. ist 7,8, in feinstem Draht noch etwas grösser (grau-es Roheisen = 7,0, weisses = 7,6 im Durchschnitt).

Stahl. Wenn das Eisen mehr Kohlenstoff enthält als das Stabeisen (mehr als $\frac{1}{2}$ p. C.) und weniger als das Roheisen (weniger als etwa 2 p. C.), so hat es die Eigenschaft, durch Glühen und schnelles Abkühlen sich härten zu lassen und heisst dann Stahl. Der Stahl ist hellgrau, sehr feinkörnig, lässt sich schmieden und schweissen, und übertrifft an Festigkeit alle anderen Eisenarten. Er läuft, nachdem er gehärtet worden, beim Erhitzen mit Farben an (das Anlassen des Stahls), und man bedient sich dieses Mittels, um die Sprödigkeit des gehärteten zu vermindern. Seiner Natur nach lässt er sich auf zweierlei Art darstellen: 1. indem man dem Roheisen (welches weisses sein muss) einen Theil Kohlenstoff entzieht, was in Heerden (Rohstahlfeuer) oder in Puddelöfen (für Puddelstahl) oder in retortenartigen Gefässen geschieht, in welchen das flüssige Roheisen von Luft durchströmt wird

(Bessemermethode); oder 2. indem man Stabeisen in grobem Kohlenpulver glüht (Cementstahl), wobei es aus den glühenden kohlenstoffhaltigen Gasen Kohlenstoff aufnimmt. Auch durch Zusammenschmelzen von Roh- und Stabeisen entsteht Stahl. Der Stahl schmilzt leichter als Stabeisen; man schmilzt ihn (Gussstahl), um eine in allen Theilen homogene Masse zu erhalten.

Reines Eisen erhält man durch Erhitzen von Eisenoxyd in Wasserstoff; es bildet ein schwarzes oder graues, zuweilen pyrophorisches Pulver.

Das Eisen rostet an der Luft, d. h. es verwandelt sich durch die Einwirkung von Sauerstoff, Wasser und Kohlensäure in kohlensaures Eisenoxydul, welches aber seinerseits in Eisenhydroxyd übergeht.*) In der Weissglühhitze verbrennt es zu Oxydoxydul (Hammerschlag). Glühendes Eisen zersetzt das Wasser. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure als Chlorür, in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure als monatomes Sulfat oder Nitrat (Eisenoxydulsalze) mit grünlicher Farbe, in Königswasser als Chlorid, in concentrirter Salpetersäure als diatomes Nitrat (Eisenoxydsalz) mit rother oder gelber Farbe auf.

Das Eisenatom ($\text{Fe} = 56$) ist zweiwerthig, d. h. es verbindet sich mit zwei At. eines einwerthigen Elements, z. B. Cl^1 zu $\text{FeCl}^2 = \text{Eisenchlorür}$, oder mit 1 At. eines zweiwerthigen, z. B. mit O zu $\text{FeO} = \text{Eisenoxydul}$, oder mit S zu $\text{FeS} = \text{Eisensulfuret}$. Allein es giebt auch Eisenverbindungen, in deren Mol. stets 2 At. Eisen ($\text{Fe}^2 = \text{Fe} = 112$) eingehen, und diese Gruppe von 2 Eisenatomen ist sechswerthig, d. h. sie verbindet sich z. B. mit 6 At. Chlor zu $\text{FeCl}^6 = \text{Eisenchlorid}$, oder mit 3 At. Sauerstoff zu $\text{FeO}^3 = \text{Eisenoxyd}$.

Schon beim Chrom, welches sich ebenso verhält, wurde des Eisens in dieser Hinsicht gedacht. Wir können diejenigen Eisenverbindungen, welche im Mol. ein Atom Eisen enthalten, monatome, diejenigen, welche das sechswerthige Doppelatom $\text{Fe} = 112$ enthalten, diatome Verbindungen nennen.

*) Letzteres (der Eisenrost) absorbirt aus der Luft etwas Ammoniak.

Chloreisen.

Eisenchlorür, FeCl^2 , durch Glühen von Eisen in Chlorwasserstoffgas, ist weiss, schmelzbar und flüchtig. Löst man Eisen in Chlorwasserstoffsäure auf, so krystallisirt $\text{FeCl}^2 + 4 \text{ aq}$ mit grüner Farbe.

Eisenchlorid, FeCl^6 , entsteht beim Erhitzen von Eisen in Chlor als flüchtige braune metallglänzende Blättchen. Es zerfliesst an der Luft. Sein V. G. in Gasform ist = 162,5 (11,23 gegen Luft); also

$$1 \text{ Doppelat. Eisen} = \text{Fe} = 112$$

$$6 \text{ At. Chlor} = \text{Cl}^6 = 213$$

$$= 1 \text{ Mol. Eisenchlorid} = 325 = 2 \text{ Vol. Dampf.}$$

Eisenchloriddämpfe entwickeln sich aus glühenden Laven (Vesuv) oft in grosser Menge, und bilden durch Zersetzung mit dem Wasserdampf der Luft Chlorwasserstoffsäure und Eisenoxyd, welches dabei krystallisirt (Eisenglanz) und die Oberfläche und die Höhlungen der Lava bedeckt. Auch künstlich kann man diese Bildung des Eisenglanzes nachahmen. Aus der Lösung in Wasser erhält man, gleichwie aus der gelbrothen Auflösung von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure, rothe Krystalle = $\text{FeCl}^6 + 12 \text{ aq}$.

Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

Eisenoxydul, FeO . Beim Glühen vom Eisenoxyd in Kohlenoxyd entsteht zuerst Eisen, dann Kohleneisen (S. 179); wendet man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure an, so entsteht schwarzes Eisenoxydul. Eisenoxyd wird durch Wasserstoff in der Hitze zu Metall; in einem Gemenge gleicher Vol. Wasserstoff und Wasserdampf reducirt es sich jedoch zu Oxydul.

Eisenoxydulsalze geben mit Alkalien einen weissen Niederschlag, Eisenhydroxydul, H^2FeO^2 , die Basis der monatomen oder Oxydulsalze. Dieser Körper zieht an der Luft schnell Sauerstoff an und verwandelt sich in braunes Eisenhydroxyd.

Eisenoxydoxydul, $\text{Fe}^2\text{O}^4 = \left. \begin{matrix} \text{Fe} \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \text{O}^4$, ist das natür-

liche Magneteisenerz, welches in regulären Formen krystallisiert, schwarz von Farbe ist, ein V. G. = 5,1 hat, und stets beim Verbrennen des Eisens und bei seiner Oxydation in der Glühhitze durch Wasserdämpfe entsteht. Es lässt sich auch durch Glühen von Eisenchlorür mit kohlensaurem Natron und Ausziehen des entstandenen Chlornatriums mit Wasser erhalten.

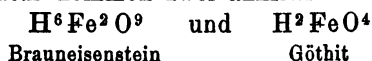
Fällt man die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Ammoniak, so entsteht ein schwarzer, auch unter Wasser magnetischer Niederschlag, wie es scheint = $3\text{Fe}^3\text{O}^4 + 2\text{aq.}$

Der Hammerschlag ist = $\text{Fe}^8\text{O}^9 = \left. \begin{matrix} \text{Fe}^6 \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \text{O}^9$.

Eisenoxyd, FeO^3 , die wichtigste Oxydationsstufe des Eisens, kommt als Eisenglanz in Formen des sechsgliedrigen Systems krystallisiert vor, welche denen des Chromoxyds und der Thonerde (Korund) gleich sind. Es bildet sich durch Glühen von Oxydoxydul oder von oxalsaurem Eisenoxydul an der Luft, oder von Eisenvitriol mit Kochsalz und Ausziehen mit Wasser. Im Grossen stellt man ein unreines Eisenoxyd durch Eindampfen der Mutterlaugen von Eisenvitriol und Glühen des aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd bestehenden Rückstandes unter dem Namen Englischroth oder Caput mortuum, Colcothar dar. Das krystallisirte ist schwarz, giebt aber ein braunrothes Pulver, das amorphe ist braun oder roth; das V. G. des ersteren ist = 5,25. Es löst sich in Säuren schwer und mit gelbrother Farbe auf.

Alkalien schlagen aus solchen Auflösungen, gleichwie aus denen der Eisenoxydsalze überhaupt, Eisenhydroxyd, H^6FeO^6 , d. h. die Basis der diatomen oder Eisenoxydsalze als braunen gelatinösen Körper nieder.

In der Natur kommen zwei ähnliche Verbindungen vor,



das erstere = $2\text{H}^6\text{FeO}^6 - 3\text{H}^2\text{O}$, letzteres = $\text{H}^6\text{FeO}^6 - 2\text{H}^2\text{O}$. Beide, besonders das erstere, sind wichtige Eisenerze. Ge-glüht, hinterlassen alle reines Eisenoxyd.

Eisensäure. Vertheilt man Eisenhydroxyd in Kalilauge und leitet Chlor hindurch, oder glüht man Eisenfeile mit Salpeter und laugt mit Wasser aus, so erhält man eine rothe

Auflösung von eisensaurem Kali, dessen Säure sich nicht isoliren lässt, weil sie beim Freiwerden in Hydroxyd und Sauerstoff zerfällt. Aus der Menge beider hat sich ergeben, dass sie einem Anhydrid FeO^3 entsprechen würde.

Schwefeleisen.

Beide Elemente vereinigen sich leicht, wenn man z. B. auf glühendes Eisen Schwefel wirft. Die hierbei freiwerdende Wärme bringt die Verbindung zum Schmelzen. Auch durch starkes Glühen von Eisenoxyd mit überschüssigem Schwefel entsteht Schwefeleisen. Dies ist das Eisensulfuret, FeS , eine krystallinische broncefarbige Masse, deren V. G. = 4,8 ist; es unterscheidet sich von den übrigen Schwefelungsstufen dadurch, dass es in Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist, wobei sich Eisenchlorür bildet und reines Schwefelwasserstoffgas frei wird. Das Eisensulfuret findet sich nur in isomorpher Mischung mit anderen Sulfureten, kommt aber in manchem Meteoreisen auch für sich vor. Es ist in der Glühhitze und in Wasserstoff beständig.

Magnetkies heisst ein braunes, sechsgliedrig krystallisiertes Schwefeleisen, V. G. = 4,8, welches = Fe^8S^9 ist, in Wasserstoff $\frac{1}{3}$ seines Schwefels verliert, auch beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure denselben hinterlässt. Er ist als $\left. \begin{matrix} \text{Fe}^6 \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \text{S}^9$ zu betrachten. Dieselbe Verbindung entsteht bei mässigem Glühen von Bisulfuret (Schwefelkies).

Eisensesquisulfuret, FeS^3 , entsteht bei gelindem Erhitzen von feinzertheiltem Eisen oder von Sulfuret mit Schwefel. Es ist ein gelbgraues Pulver. Erhitzt man Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff, ohne zu glühen, so entsteht ein Oxysulfuret, $\text{Fe}^4 \left\{ \begin{matrix} \text{S}^9 \\ \text{O}^3 \end{matrix} = \begin{matrix} 3\text{FeS}^3 \\ \text{FeO}^3 \end{matrix} \right\}$

Eisenbisulfuret, FeS^2 . Es giebt zwei sehr häufige Mineralien, welche diese Verbindung sind: der gelbe regulär krystallisirte Schwefelkies, V. G. = 5,1 und der gelbgraue zweigliedrige Markasit (Speerkies), V. G. = 4,9. Das Bisulfuret ist also dimorph. In Wasserstoff verwandeln sich beide in Sulfuret, durch Glühen in Fe^8S^9 . Beide sind in

Chlorwasserstoffsäure kaum auflöslich. Sie kommen feinertheilt in vielen Gesteinen, in Thonen, Stein- und Braunkohlen vor, oxydiren sich oft sehr leicht an der Luft, und dienen daher zur Darstellung von Eisenvitriol.

Stickstoffeisen.

Erhitzt man feinertheiltes Eisen oder Eisenchlorür in Ammoniak, so entsteht silberweisses sprödes Stickstoffeisen, Fe^3N , welches in höherer Temperatur, selbst im Ammoniak, in seine Bestandtheile zerfällt. In Schwefelsäure aufgelöst, bildet es schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Ammoniak.

Phosphoreisen.

Beide Elemente verbinden sich direkt, allein es giebt mehrere Phosphorete, die fast sämmtlich grau, hart, spröde, schmelzbar und in Säuren schwer löslich sind. Phosphoreisen ist in fast jedem Roheisen enthalten.

Kohlenstoffeisen.

Feste Verbindungen kennt man nicht; die Menge des Kohlenstoffs im Roheisen u. s. w. ist ebenso veränderlich wie die des Siliciums etc., so dass Roheisen und Stahl als isomorphe Mischungen von Eisen mit jenen beiden anzusehen sind.

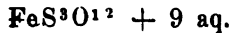
Eisensalze.

Die monatomen Eisensalze (Oxydulsalze) gehören der dihydrischen Basis H^2FeO^2 an, die diatomen (Oxydsalze) der hexahydrischen Basis H^6FeO^6 . Die Bildung und Constitution dieser letzteren ist die der Thonerdesalze (s. diese).

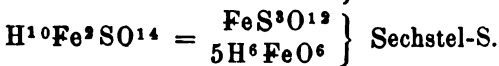
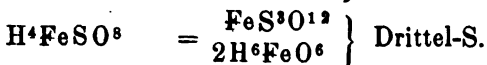
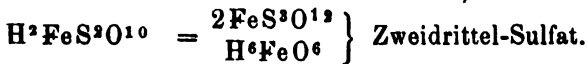
Schwefelsaures Eisenoxydul, FeSO^4 , wird durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, im Grossen durch Auslaugen verwitterten Schwefelkieses (S. 184) dargestellt, krystallisirt mit 7 aq in blaugrünen zwei- und eingliedrigen Formen und heisst Eisenvitriol (grüner Vitriol). Ist

in Wasser leicht löslich, verliert in der Wärme das Krystallwasser und wird weiss. In fester Form gleichwie in Lösung geht er an der Luft in gelbes basisches Eisenoxysulfat über. Er giebt, wie alle Eisensalze, mit Gerbsäure und Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag, das Pigment der Tinte. Ausserdem dient er in der Färberei. Der käufliche enthält oft die Sulfate von Kupfer oder Zink in isomorpher Beimischung, weil der Schwefelkies mit Kupferkies und Zinkblende gemengt war.

Schwefelsaures Eisenoxyd. Das normale Sulfat findet sich als Coquimbite in sechsgliedrigen Krystallen von weisser Farbe, löst sich leicht in Wasser auf und ist



Die farblose oder gelbliche Auflösung reagirt stark sauer, wird beim Erhitzen dunkelroth und setzt beim Kochen einen hellbraunen Niederschlag von basischem (Neuntel-) Sulfat ab. Man kennt mehrere dieser basischen Salze, z. B.



Die meisten sind braun oder gelb, in Wasser unlöslich. Das Zweidrittelsulfat entsteht durch die Oxydation von FeSO^4 .

Durch Vermischen des normalen Sulfats mit den Sulfaten von Kali oder Ammoniak erhält man Eisenalaun,



welcher in farblosen, gelblichen oder violeten regulären Oktaedern krystallisirt, und mit Chromalaun (S. 137) und Thonerdealaun isomorph ist.

Kohlensaures Eisenoxydul, FeCO^3 , ist der Spatheisenstein, welchem jedoch stets die Manganverbindung MnCO^3 isomorph beigemischt ist. Er krystallisirt in gelblichen Rhomboedern, isomorph mit dem Kalkspath CaCO^3 , und lässt sich auch künstlich darstellen. Der weisse amorphe

Niederschlag aber, welchen kohlensaures Alkali in Eisenoxydulsalzen hervorbringt, verwandelt sich an der Luft schnell in braunes Hydroxyd.

Mangan.

At. = Mn = 55.

Kommt fast nur in oxydirter Form vor als Braunit, Manganit, Hausmannit und Pyrolusit.

Das Metall erhält man durch heftiges Glühen des Oxyduls mit einer unzureichenden Menge reiner Kohle in einem Kalktiegel. Röthlichgrau, sehr hart und spröde, V. G. = 8,0, höchst strengflüssig. Es oxydirt sich an der Luft und zersetzt das Wasser, wobei es in schwarzes Oxyd übergeht.

Oxyde, Basen und Säuren des Mangans.

Das Mangan hat fünf Oxydationsstufen, in welchen sich der Sauerstoff = 2:3:4:6:7 verhält. Die beiden niedrigsten, das Oxydul und das Oxyd, sind Anhydride von Basen; das dritte, Mangansuperoxyd (Bioxyd), noch mehr aber die beiden höchsten, Mangansäure und Uebermangansäure, sind Anhydride von Säuren.

Von der Werthigkeit des Mangans gilt das beim Eisen Gesagte. Eigentlich vierwerthig, erscheint es im Chlorür und den monatomen Verbindungen (Manganoxydul-Verbindungen) zweiwerthig; in den diatomen (Manganoxyd-Verbindungen), in welchen die Atomgruppe $Mn^2 = Mn$ enthalten ist, sechs- werthig. Im Superoxyd (Bioxyd), MnO^2 , und dem entsprechenden Bisulfuret, MnS^2 , tritt es vierwerthig auf.

Manganoxydul, MnO , stellt man durch Glühen eines der höheren Oxyde in Wasserstoff dar. Grünes Pulver, vom V. G. = 5,1, welches sich an der Luft erhält, wenn es in möglichst hoher Temperatur dargestellt war; im anderen Fall ist es blasser, und verwandelt sich an der Luft (öfters plötzlich unter Verglimmen) in braunes Oxyd.

Das Hydroxydul, die Basis der monatomen oder Man-

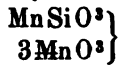
ganoxydulsalze, H^2MnO^2 , findet sich als seltenes Mineral (Pyrochroit) in krystallinisch blättrigen Massen. Durch Fällung von Manganoxydulsalzen mittelst Alkalien erhält man es amorph als weissen Niederschlag, der jedoch an der Luft sehr schnell braun wird, indem er sich in das Hydroxyd H^2MnO^4 verwandelt.

Manganoxyd, $Mn^2O^3 = MnO^3$, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen des natürlichen oder künstlichen Hydroxyds.



Schwarzes Pulver, V. G. = 4,32; giebt mit Chlorwasserstoffsäure eine braune Auflösung von Manganchlorid, $MnCl^6$, welche jedoch stets Chlor entwickelt, und in der Wärme zuletzt zu Chlorür, $MnCl^2$, wird.

Unter den Manganerzen ist der Braunit, das härteste, in Quadratoktaedern krystallisirt,

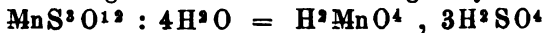


Manganbisilikat und Manganoxyd.

Ein anderes, zweigliedrig krystallisiertes Manganerz, der Manganit (V. G. = 4,33), ist das Hydroxyd



Erst jenseits 200° zersetzt es sich in das Anhydrid und 1 Mol. Wasser. Künstlich erhält man dieselbe Verbindung, durch Behandlung von schwefelsaurem Manganoxyd mit Wasser.

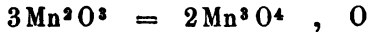


Schwefelsaures Manganoxyd

Schwefelsäure.

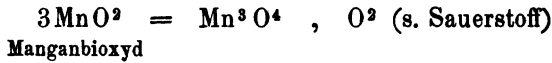
Das Salz zersetzt sich also unter Abscheidung der Basis.*)

Manganoxydroxydul, $Mn^3O^4 = MnMnO^4$, ist das einzige Oxyd des Mangans, welches in der Glühhitze unveränderlich ist. Es entsteht ebensowohl durch Glühen der höheren Oxyde,

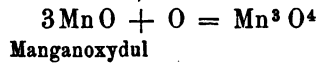


Manganoxyd

*) Die Basis ist eigentlich das Hydroxyd $\left. \begin{array}{l} H^+ \\ Mn \end{array} \right\} O^6$; allein man kennt bis jetzt nur dasjenige, welches aus ihm durch Austreten von 2 Mol. Wasser hervorgeht.



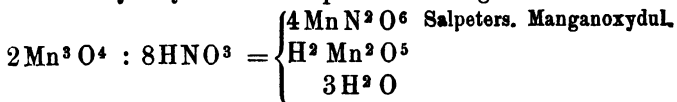
welche Sauerstoff verlieren, als auch durch Glühen des Oxyduls (auch des kohlensauren, salpetersauren, oxalsauren Manganoxyduls) bei Luftzutritt,



Braunes oder braunrothes Pulver, V. G. = 4,72. Auch diese Verbindung findet sich in der Natur, viergliedrig krystallisirt, vom V. G. = 4,88, als Hausmannit, schwarz, jedoch ein braunes Pulver gebend.

Manganbioxyd (Mangansuperoxyd), MnO^2 , bildet das wichtigste Manganerz, den Pyrolusit, in grauen oder schwarzen zweigliedrigen Krystallen oder strahligen Massen, welche ein schwarzes Pulver geben, und deren V. G. = 5,0 ist.

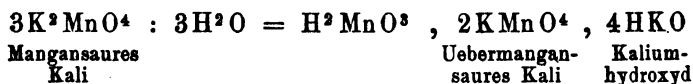
Versetzt man eine Manganoxydulauflösung mit Chlor oder unterchlorigsauren Salzen, so entsteht ein schwarzer Niederschlag $\text{H}^2\text{Mn}^2\text{O}^5$, und dieselbe Verbindung scheidet sich ab, wenn das Oxydoxydul mit Salpetersäure digerirt wird.



Ein anderes ähnliches Hydroxyd, H^2MnO^3 , entsteht bei der Zersetzung von Mangan- und Uebermangansäure. In diesen Verbindungen ist das Mangan vierwerthig.

Das Manganbioxyd giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Sauerstoff und schwefelsaures Manganoxydul.

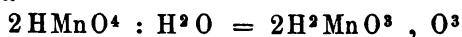
Die bergmännisch gewonnenen Manganerze kommen als Braunstein in den Handel, der zur Chlorbereitung (für den Chlorkalk), bei der Darstellung und zum Färben des Glases u. s. w. gebraucht wird. Der Werth des Braunsteins ist derjenigen Menge Sauerstoff proportional, die er mehr enthält als das Manganoxydul, oder, was dasselbe sagen will, der Chlormenge, die er mit Chlorwasserstoffsäure liefert. Der beste Braunstein ist also Pyrolusit, weil dieser als Manganbioxyd das Maximum von Sauerstoff oder Chlor giebt.



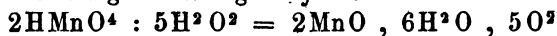
Wegen dieses Farbenwechsels nannte man das grünschwarze mangansauere Kali früher mineralisches Chamäleon.

Uebermangansaueres Kali, KMnO_4 , stellt man direkt durch schwaches Glühen von Manganbioxyd mit Kaliumhydroxyd und chlorsaurem Kali dar. Die rothe Masse giebt eine höchst intensive violetterthe Auflösung, aus welcher das Salz beim Abdampfen in fast schwarzen Krystallen von violetterm Schimmer anschießt. Ihre Form ist die des überchlorsauren und überjodsauren Kalis, KClO_4 und KJO_4 ; sie bedürfen 16 Th. Wasser zur Lösung, während fast alle übrigen Salze der Säure löslicher sind. Mit brennbaren Körpern detoniren sie beim Erhitzen oder Reiben.

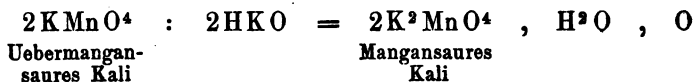
Aus übermangansaurem Baryt, BaMn^2O^3 , stellt man durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die rothe Auflösung der freien Uebermangansäure, HMnO_4 , dar, die indess beim Erwärmen in das Hydroxyd H^2MnO^3 und Sauerstoff zerfällt.



Die Uebermangansäure ist eine monohydrische Säure. Sie selbst und ihre Salze oxydiren sehr viele unorganische und organische Verbindungen, z. B. die niederen Metalloxyde und die entsprechenden Salze, Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff. Mit Chlorwasserstoffsäure geben sie Chlor. Mit Wasserstoffsuperoxyd reduciren sie sich gegenseitig unter Entwicklung von inactivem Sauerstoff und Bildung von Manganoxydul.



Vermischt man die Auflösung von übermangansaurem Kali mit Kaliumhydroxyd, so wird sie grün; es entsteht mangansaueres Kali und Sauerstoff wird frei.



Trägt man in Schwefelsäure, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist, übermangansaueres Kali, so sondert sich zu unterst eine schwere dunkelrothe Flüssigkeit ab, das Anhydrid der Uebermangansäure.



Anhydrid

welches sich schon über 0°, bei 65° aber mit Explosion zersetzt, und dies auch mit brennbaren Körpern thut.

Das übermangansaure Kali dient in der analytischen Chemie sowie für medicinische Zwecke.

Schwefelmangan.

Ein seltenes Mineral, Manganblende, ist Mangansulfuret, MnS , welches auch durch Glühen von Manganbioxyd mit überschüssigem Schwefel als grünes Pulver erhalten wird (S. 62).

Schlägt man eine Manganoxydullösung mit einem Schwefelalkali nieder, so entsteht ein röthlicher Niederschlag von amorphem Sulfuret. — Auch das Bisulfuret, MnS^2 , findet sich als Hauerit in schwarzen regulären Oktaedern.

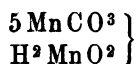
Mangansalze.

Die monatomen oder Manganoxydulsalze haben eine blassrothe Farbe, auch ihre concentrirten Lösungen zeigen dieselbe.

Manganchlorür, MnCl^2 , durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Chlorwasserstoffsäure, oder durch Erhitzen von Manganbioxyd mit letzterer dargestellt, krystallisirt mit 4 aq, und zerfliesst an feuchter Luft.

Schwefelsaures Manganoxydul, MnSO^4 , erhält man durch Erhitzen des Bioxyds mit Schwefelsäure, oder durch Glühen desselben mit Eisenvitriol und Ausziehen mit Wasser, wobei Eisenoxyd zurückbleibt. Es krystallisirt mit 7 aq in der Form des Eisenvitriols, mit 5 aq in der des Kupfervitriols, und verträgt mässige Glühhitze ohne Zersetzung.

Kohlensaures Manganoxydul. Das normale Salz, MnCO^3 , findet sich als Manganspath, selten jedoch rein, meist in isomorpher Mischung mit den Carbonaten von Kalk, Magnesia und Eisen. Der weisse Niederschlag, welchen kohlensaure Alkalien in Manganoxydulsalzen geben, ist ein basisches Salz, und meistens $= \text{H}^2\text{Mn}^6\text{C}^5\text{O}^{17}$, d. h.



Von den diatomen Mangansalzen (sogenannten Mangan-oxydsalzen) sind sehr wenige bekannt, weil sie entweder schon vom Wasser zersetzt werden, oder in der Wärme sich zu monatomen (Oxydul-) Salzen reduciren.

Manganchlorid, MnCl^6 , ist in der braunen Auflösung von Manganoxyd MnO^3 oder dem entsprechenden Hydroxyd $\text{H}^2 \text{MnO}^4$ in kalter Chlorwasserstoffsäure enthalten. Seine Auflösung zerfällt beim Verdünnen unter Abscheidung des letztgenannten, beim Stehen oder Erwärmen aber in freies Chlor und Chlorür,



Erhitzt man das dem Bioxyd entsprechende Hydroxyd $\text{H}^2 \text{Mn}^3 \text{O}^5$ (S. 190) mit Schwefelsäure bis 140° , so verwandelt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff in festes dunkelgrünes schwefelsaures Manganoxyd, $\text{MnS}^2 \text{O}^{12}$, welches mit Wasser freie Schwefelsäure und Manganhydroxyd $\text{H}^2 \text{MnO}^4$ bildet (S. 189).

Phosphorsaures Manganoxyd, durch Schmelzen von Manganoxyd mit Phosphorsäure, giebt in Wasser eine haltbare rothe Auflösung.

Kobalt.

At. = Co = 59 (60?).

Findet sich in Verbindung mit Arsen im Speiskobalt, mit Schwefel und Arsen im Glanzkobalt und in einigen anderen Erzen. Alle Kobalterze enthalten Nickel, gleichwie alle Nickelerze Kobalt enthalten.

Glüht man oxalsaures Kobalt in Kalktiegel mittelst des Sauerstoffgebläses, so erhält man graues geschmolzenes, hartes aber dehnbares metallisches Kobalt, dessen Festigkeit grösser als die der übrigen Metalle zu sein scheint. Es lässt sich gut poliren, hat ein V. G. = 8,5 (das aus Kobaltoxyden durch Wasserstoff reducirte graue pulverige Metall wiegt bis 9,5) und nimmt Magnetismus an. Es schmilzt erst in sehr starker.

Hitze. In Säuren löst es sich mit rother Farbe auf, was ein Hauptkennzeichen für seine Salze ist.

Chlorkobalt, CoCl^2 , entsteht durch Verbrennen des Metalls in Chlor, oder durch Glühen in Chlorwasserstoffgas. Blaues krystallisirbares Salz, welches sich in Wasser mit rother Farbe auflöst, weil sich $\text{CoCl}^2 + 6 \text{ aq}$ bildet, welches in rothen Krystallen anschiesst. Seine rothe Auflösung wird durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder blau, weil sich das wasserfreie Salz dadurch wieder bildet.

Schwefelsaures Kobalt, CoSO^4 , krystallisirt mit 7 aq in braunrothen zwei- und eingliedrigen Krystallen von der Form des Eisenvitriols.

Erhitzt man die Auflösung eines Kobaltsalzes mit überschüssigem Kaliumhydroxyd, so entsteht ein blassrother Niederschlag von Kobalthydroxyd, H^2CoO^2 , der Basis der Kobaltsalze.

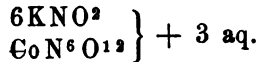
Durch Erhitzen bei Luftabschluss zerfällt diese Basis in Wasser und Kobaltoxyd, CoO , ein graues Pulver, welches durch Wasserstoff oder Kohle in der Hitze zu Metall reducirt wird.

Wird Kobalt oder Kobaltoxyd (oder das Hydroxyd, kohlensaures oder oxalsaures Kobalt) bei Luftzutritt geglüht, so entsteht schwarzes $\text{Co}^3\text{O}^4 = \left. \begin{matrix} \text{Co} \\ \text{Co} \end{matrix} \right\} \text{O}^4$, Kobaltoxydoxydul genannt; durch Erhitzen des Chlorids mit Salmiak erhält man es in grauen, sehr harten, in Säuren kaum auflöselichen Oktaedern. Diese Verbindung, deren V. G. = 6,0 ist, ist dem Magneteisen und dem Manganoxidoxydul analog, und löst sich, gleich dem letzteren, in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung zu CoCl^2 auf.

Beim Vermischen einer Kobaltauflösung mit unterchlorigsaurem Salz (oder durch Einleiten von Chlor) und Kaliumhydroxyd bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Dikobalthydroxyd, H^6CoO^6 , aus welchem bei 100° 1 Mol. Wasser austritt. Jener ist die Basis der diatomen Kobalt- (oder Sesquioxyd-) Salze, in welchen $\text{Co}^3 = \text{Co}$ ebenso sechswerthig ist, wie Fe oder Mn.

Bei stärkerem Erhitzen können noch 2 Mol. Wasser austreten, so dass das entsprechende Anhydrid, Kobaltseesqui-

oxyd, CoO^3 , zurückbleiben würde. Allein hierbei wird dies selbst unter Sauerstoffentwicklung zu Co^3O^4 reducirt. Man stellt das Sesquioxyd durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobalt dar. Es löst sich, gleichwie das entsprechende Hydroxyd in Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung, in Schwefel- und Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung zu monatomen Kobaltsalzen auf. Dennoch giebt es einige diatome Kobaltsalze, z. B. das essigsaure, dessen Lösung braun ist, besonders aber ein Doppelsalz, salpetrigsaures Kobalt-sesquioxyd-Kali, (Kalium-Dikobaltnitrit), welches als gelber Niederschlag sich bildet, wenn eine Kobaltauflösung mit salpetrigsaurem Kali und etwas Schwefelsäure vermischt wird. Dieses Salz ist



Da es sehr schwerlöslich ist, und Nickel kein ähnliches bildet, so giebt es das beste Mittel der Scheidung beider Metalle ab.

Kobaltsäure. Bei längerem Schmelzen eines der erwähnten Kobaltoxyde mit Aetzkali oder Salpeter bildet sich eine schwarze krystallisirte Kaliverbindung, die man für ein kobaltsaures Kali hält, deren Zusammensetzung jedoch noch zweifelhaft ist.

Schwefelkobalt. Kobalt und Schwefel schmelzen in der Hitze zu graugelbem Sulfuret, CoS , zusammen; aus Kobaltauflösungen fällen Schwefelalkalien die Verbindung amorph mit schwarzer Farbe. Durch Glühen von Kobaltoxyd mit Schwefel und kohlenisaurem Kali entsteht graues Sesquisulfuret, Co^2S^3 ; ist die Temperatur nicht so hoch, so bildet sich ein schwarzes pulveriges Bisulfuret, CoS^2 .

Kobalterze und ihre Verarbeitung. Die Legirungen von Kobalt und Arsen sind sehr zahlreich, von Co^2As bis CoAs^2 ; hierher gehören die Mineralien, welche Speiskobalt genannt werden, regulär krystallisirt sind, und isomorphe Mischungen von Arsenkobalt, Arsennickel und Arseneisen in sehr wechselnden Verhältnissen bilden, den Formeln R^2As^3 , RAs^2 , RAs^3 entsprechend. Dagegen hat der Kobaltglanz (Glanz kobalt), ein röthlichweisses Mineral von der Form des Schwefelkieses, stets die Zusammensetzung CoAsS , wiewohl

auch er nie frei von Eisen und Nickel ist. Aus den reinsten Erzen bereitet man durch Rösten ein schwarzes Kobaltoxyd (im Wesentlichen Co^3O^4), welches zur Darstellung blauer Farben auf Porzellan, Steingut und anderen Thonwaaren, für blaue Gläser und Emaillen dient. Schon sehr geringe Mengen Kobaltoxyd färben Glasflüsse intensiv blau, so dass sie mittelst des Löthrohrs immer leicht zu finden sind. Früher mehr als jetzt, wo es durch das Ultramarin verdrängt ist, war ein blaues Kobaltglas, die Smalte, viel im Gebrauch, namentlich zum Bläuen von Zeugen, Papier u. s. w., weniger als Anstrichfarbe, da es bei künstlicher Beleuchtung schmutzig violett erscheint. Es wird auf besonderen Hütten (Blaufarbenwerken) aus gerösteten Kobalterzen mit Quarzpulver und Potasche geschmolzen; das blaue Glas wird fein gemahlen und geschlämmt. Auch mit Thonerde giebt Kobaltoxyd ein schönes Blau.

Das metallische Kobalt stellte Brandt 1733 dar, die Smalte ist jedoch weit länger bekannt.

Nickel.

At. = Ni = 58 (59?).

Kommt in denselben Verbindungen wie Kobalt, und in der Regel kobalthaltig vor, und ist ein nie fehlender Bestandtheil des Meteoreisens.

Von der Darstellung und den Eigenschaften des Metalls gilt das beim Kobalt Gesagte. Das V. G. des geschmolzenen ist = 8,8, das des pulverigen, durch Wasserstoff aus dem Oxyd reducirten = 9,2. In Säuren löst es sich mit grüner Farbe auf, ein Kennzeichen für seine Salze.

Chlornickel, NiCl^2 , ein direkt darstellbares, gelbes, flüchtiges Chlorid, in Wasser eine grüne Lösung bildend. Diese erhält man einfach aus Nickel oder Nickeloxyd und Chlorwasserstoffsäure; sie giebt beim Verdampfen grüne zwei- und eingliedrige Krystalle, $\text{NiCl}^2 + 6 \text{aq}$, von der Form des Kobaltsalzes.

Schwefelsaures Nickel, NiSO^4 , krystallisirt bei 15—20° mit 7 aq in grünen zweigliedrigen Krystallen, iso-

morph mit dem Bittersalz ($\text{MgSO}^4 + 7 \text{ aq}$), bei $30\text{--}40^\circ$ mit 6 aq in viergliedrigen, und bei $60\text{--}70^\circ$ mit demselben Wassergehalt in zwei- und eingliedrigen Formen.*)

Kalilauge fällt aus den Nickelsalzen einen grünen Körper, Nickelhydroxyd, die Basis der Salze, H^2NiO^2 , welches beim Erhitzen in Wasser und das Anhydrid, Nickeloxyd, NiO , zerfällt. Auch durch Glühen von kohlen-saurem oder salpetersaurem Nickel wird letzteres erhalten. Grün-graues Pulver, bei gewissen Kupferhüttenprozessen in regulären Oktaedern erscheinend, deren V. G. = 5,74 ist, und die in Säuren unauflöslich sind. Von Wasserstoff und von Kohlenoxyd wird es leicht reducirt.

Wird Nickeloxyd oder kohlen-saures Nickel in Luft oder Sauerstoff gelinde geglüht, so bildet sich schwarzes Nickelsesquioxyd, Ni^2O^3 oder NiO^3 , welches in starker Hitze zu Oxyd wird, und mit Chlorwasserstoffsäure Chlor und Chlornickel, NiCl^2 , liefert.

Nickelhydroxyd wird durch Chlor oder unterchlorigsaure Salze in ein schwarzes Dihydroxyd, $\text{H}^6\text{Ni}^2\text{O}^6$ oder H^6NiO^6 verwandelt, welches dem Sesquioxyd entspricht, aber beim Erhitzen in Wasser, Sauerstoff und Nickeloxyd zerfällt. Obwohl das Nickel in diese Verbindungen gleich wie das Kobalt in die entsprechenden als sechswerthiges Doppelatom eingeht, so kennt man doch bis jetzt kein diatomes Nickelsalz.

Schwefelnickel. Nickelsulfuret, NiS , kommt in feinen gelben sechsgliedrigen Krystallen als Haarkies vor und lässt sich auch in der Glühhitze aus seinen Bestandtheilen darstellen. Schwefelalkalien schlagen aus Nickelaufösungen schwarzes amorphes Schwefelnickel nieder. Glüht man schwefelsaures Nickel in Wasserstoff, so entsteht ein Halbsulfuret Ni^2S . Glüht man aber Nickeloxyd mit kohlen-saurem Kali und Schwefel, so bildet sich ein Bisulfuret, NiS^2 . Ausserdem findet sich als Kobaltnickelkies ein regulär krystallisirtes Erz, welches aus Ni^3S^4 und Co^3S^4 besteht.

Nickelerze und Legirungen. Aus Nickelerzen und nickelhaltigen Hüttenprodukten stellt man im Grossen ent-

*) Auch die entsprechenden Salze von Kobalt und Zink existiren in derselben Form.

weder metallisches Nickel oder eine Legirung mit Kupfer dar und verwendet beide für das jetzt vielgebrauchte Neusilber, welches aus Kupfer, Nickel und Zink besteht. Die Nickel-erze sind Arsennickel, nämlich Rothnickelkies, NiAs , und Weissnickelkies, NiAs^2 , so wie ferner Nickelglanz, NiAsS und NiSbAs . Die Hüttenprodukte bestehen vorzugeweise aus der sogenannten Speise, einer Arsenlegirung von Nickel (Kobalt, Eisen, Kupfer, Blei, Wismuth), welche beim Verschmelzen von Blei-Kupfer-Silbererzen und bei der Smaltfabrikation sich bildet, und R^2As^2 , R^2As , R^3As^2 etc. ist. Häufig wird sie durch Umschmelzen mit Zuschlägen concentrirt. Aus nickelhaltigen Kupfer- und Schwefelkiesen bringt man einen Rohstein aus, concentrirt denselben in ähnlicher Art und verbläst ihn in einem Gaarheerd zu Kupfernickel. In Schweden wird nickelhaltiger Magnetkies zu gleichem Zwecke verhüttet. Aus solchen Rohprodukten wird jetzt im Grossen auf nassem Wege Nickel gewonnen, und kommt in Form von Würfeln in den Handel, enthält aber in der Regel etwas Kobalt, Eisen, Kupfer, selbst Arsen.

Das Neusilber enthält die drei Metalle in verschiedenen Verhältnissen, je nach dem Zweck seiner Anwendung (für Löffel z. B. mischt man Kupfer, Zink und Nickel in dem Verhältniss von 6 : 3 : 1 oder 12 : 5 : 3). In der Schweiz prägte man eine Zeit lang Scheidemünzen aus einer Legirung der drei Metalle.

Cronstedt wies 1751 das Nickel als besonderes Metall nach.

Uran.

At. = U = 120.

Ein seltenes Metall, als Oxydoxydul (Pechblende) vorkommend.

Durch Erhitzen von Uranchlorür mit Natrium unter einer Decke von Chlornatrium erhält man es in geschmolzenen Kugeln, grauweiss, hart, spröde, vom V. G. = 18,4.

Uranchlorür, UCl^2 . Leitet man über ein Gemenge von Uranoxydul und Kohle in der Glühhitze Chlor, so sublimirt sich das Chlorür in grünschwarzen regulären Oktaedern, die zerfliesslich sind und sich in Wasser unter Erhitzung zu einer grünen Flüssigkeit auflösen. Dampft man dieselbe mit Schwefelsäure ein, so scheiden sich grüne zweigliedrige Krystalle von schwefelsaurem Uranoxydul, $\text{USO}^4 + 4 \text{aq}$, ab. Alkalien

fällen aus diesen grünen Salzen die Basis, Uranhydroxydul, wahrscheinlich H^2UO^3 , einen braunen Körper, der jedoch durch Oxydation an der Luft in gelbes Hydroxyd übergeht. Das ihm entsprechende Anhydrid, Uranoxydul, UO , entsteht durch Erhitzen von Uranoxydoxydul, O^3O^4 , in Wasserstoff. Es ist schwarz, hat ein V. G. = 10,15, löst sich sehr schwer in Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure unter Oxydation schnell zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, welche salpetersaures Uranoxyd enthält.

Salpetersaures Uranoxyd, $\text{UNO}^4 + 3 \text{ aq}$, bildet schön gelbe ins Grünliche ziehende zweigliedrige Krystalle von saurer Reaktion, leicht löslich in Wasser. Schwefelsaures Uranoxyd, $\text{U}^2\text{SO}^5 + 3 \text{ aq}$, bildet kleine gelbe Krystalle, wogegen die Doppelsalze schwefelsaures Uranoxyd-Kali, $\text{KUSO}^5 + 2 \text{ aq}$ und schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniak, $\text{AmUSO}^5 + 2 \text{ aq}$, schwer löslich sind.

Erhitzt man die Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd mit starkem Alkohol, so scheidet sich ein fester gelber Körper ab, Uranhydroxyd = H^2UO^3 , die Basis der Uranoxydsalze, welcher bei 300° in das Anhydrid, Uranoxyd, U^2O^3 , und Wasser zerfällt. Jenes ist ein ziegelrothes Pulver, welches beim Glühen Sauerstoff verliert und Uranoxydoxydul, U^3O^4 , hinterlässt.

Kalilauge giebt in Uranoxydsalzen einen gelben Niederschlag, Uranoxydkali, $\text{K}^2\text{U}^4\text{O}^7$, Ammoniak einen ähnlichen, Uranoxydammoniak, $\text{H}^2\text{N}^2\text{U}^4\text{O}^7$, welcher beim Glühen Wasser, Ammoniak, Stickstoff entwickelt, und Uranoxydoxydul hinterlässt.

Uranoxydoxydul, U^3O^4 , ein dunkelgrünes Pulver, V. G. = 7,3, kaum löslich in Chlorwasserstoffsäure, wenig in Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure mit gelber Farbe als salpetersaures Uranoxyd. Wird durch Wasserstoff zu Oxydul reducirt, und findet sich, jedoch meist im unreinen Zustande, als Pechblende (Uranpecherz).

Aus Uranoxydul und Chlor entsteht gelbes zerfliessliches UOCl , welches mit Chlorkalium $\text{KUOCl}^2 + 2 \text{ aq}$ bildet.

Die eigenthümliche Zusammensetzung der Uranoxydsalze hat die Annahme hervorgerufen, dass sie nicht Uran als solches, sondern ein Radikal Uranyl, UO , enthalten, welches einwerthig ist. Dann ist

das Chlorid	das Nitrat	das Sulfat	die Basis
$(\text{UO}) \cdot \text{Cl}$	$(\text{UO}) \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NO}^2 \end{smallmatrix} \right\}$	$(\text{UO})^2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O}^2 \\ \text{SO}^4 \end{smallmatrix} \right\}$	$\text{H} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ (\text{UO}) \end{smallmatrix} \right\}$

letztere ist monohydrisch, ihr Anhydrid, das Uranoxyd, ist $(\text{UO})^2\text{O}$, das Oxydoxydul $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{U} \cdot \text{O} \\ (\text{UO})^2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} \right\}$, das Uranoxydkali $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{K}^2 \\ (\text{UO})^4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^3$ etc.

Dies Radikal reiht sich an die Radikale der Chromsäure, der Mangan- und Uebermangansäure, CrO^2 , MnO^2 und MnO^3 an.

Uranoxydoxydul wird als schöne schwarze Farbe für Porzellan, als grüne für Glas, Uranoxydnatron (Orangelb) als gelbe Farbe für gleiche Zwecke benutzt.

Klaproth entdeckte das Uran 1789.

Aluminium.

At. = Al = 27,8.

Kommt als Thonerde, Aluminiumoxyd, in ausserordentlicher Menge in den verschiedensten Mineralien vor.

Man erhält es durch Erhitzen von Chloraluminium mit Natrium unter einer Decke von Chlornatrium, oder aus Kryolith (S. 39) in ähnlicher Art. Fast silberweiss, stark glänzend und klingend, sehr geschmeidig (daher zu sehr dünnen Blättchen zu schlagen), V. G. = 2,7; oxydirt sich sehr langsam an der Luft, schmilzt in der Glühhitze (ungefähr so leicht wie Silber), verbrennt in feinen Blättchen in einer Flamme mit Funkensprühen und intensivem Licht und löst sich schwer in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure, leicht in Chlorwasserstoffsäure und auch in Kalilauge auf.

Vom Aluminium kennt man keine monatome Verbindungen; das Mol. enthält immer 2 At. Aluminium, $\text{Al}^2 = \text{Al}$, und dieser Atomcomplex ist sechswerthig, gleich Fe und Mn. Man könnte ihn als ein Atom = 54,6 betrachten, wenn nicht die specif. Wärme dagegen spräche.

Chloraluminium, AlCl^6 . Man glüht ein Gemenge von Thonerde, AlO^3 und Kohle in Chlor. Das Chlorid sublimirt als weisse krystallinische Masse, die leicht schmelzbar und flüchtig ist. Sein V. G. in Dampfform ist = 133,8 (9,529 gegen Luft).

2 At. Aluminium = Al = 54,6

6 „ Chlor = Cl^6 = 213,0

1 Mol. AlCl^6 = 267,6

= 2 Vol. Dampf. Es hat also die Zusammensetzung des ihm vielfach ähnlichen Eisenchlorids FeCl^6 (S. 183).

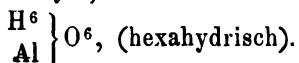
Mit Wasser zersetzt es sich unter Erhitzung; beim Abdampfen entweicht Chlorwasserstoffsäure, und Thonerde bleibt zurück.

Ähnliche Eigenschaften haben Brom- und Jodaluminium.

Fluoraluminium, AlF_6 , ist krystallisirbar und in starker Hitze flüchtig. Es kommt im Kryolith und Topas vor (S. 39).

Oxyd und Hydroxyde des Aluminiums.

Versetzt man die Auflösung von Aluminium in einer Säure oder die Auflösung eines Thonerdesalzes mit einem Alkali, so schlägt sich ein weisser gelatinöser Körper nieder, Aluminiumhydroxyd, die Basis der Salze,



Nach dem Trocknen bildet es ein weisses Pulver. Es kommt als Hydrargillit krystallisirt vor und kann in dieser Form erhalten werden, wenn man seine Auflösung in Kalilauge stehen oder an der Luft Kohlensäure anziehen lässt. Beim Erhitzen über 200° fängt es an sich zu zersetzen, aber erst durch Glühen zerfällt es vollständig in Wasser und das Anhydrid, Thonerde, AlO^3 . Ein anderes Hydroxyd ist der

Diaspor, $\left. \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{Al} \end{array} \right\} \text{O}^4$, welcher erst bei 450° anfängt, sich in Wasser und Thonerde zu spalten, und dieselbe Form wie der Manganit (S. 184) und der Göthit (S. 189) hat, welche gleiche Zusammensetzung haben.

Das Anhydrid, die Thonerde, AlO^3 , kommt als Korund in sechsgliedrigen Krystallen von der Form des Eisenglanzes FeO^3 und des Chromoxyds CrO^3 vor. Ein sehr hartes Mineral, dessen rothe und blaue Abänderungen die Edelsteine Rubin und Saphir sind, und dessen feinkörnige Abänderungen als Smirgel zum Schleifen und Poliren dienen. Das V. G. der krystallisirten Thonerde ist 4,0. Die künstlich dargestellte amorphe ist ein weisses Pulver und schmilzt nur vor dem Knallgasgebläse; die krystallisirte Thonerde wird von Säuren nicht angegriffen, die amorphe sehr schwer.

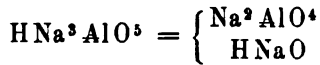
Das Aluminiumhydroxyd ist aber auch eine Säure, denn es löst sich in den Hydroxyden von Kalium und Natrium leicht auf und bildet Aluminate von Kali oder Natron.

Diese Aluminate entsprechen dem Hydroxyd H^2AlO^4 und entstehen so:



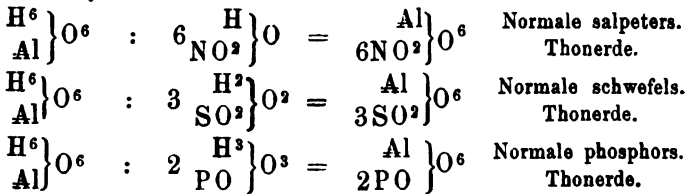
In der Natur kommt die Magnesiumverbindung MgAlO^4 als Spinell für sich oder gemischt mit FeAlO^4 , ZnAlO^4 u. s. w. vor.

Die Natronverbindung, welche beim Zeugdruck als Beize gebraucht wird, stellt man im Grossen aus einem unreinen Hydrargillit (Bauxit genannt) durch Kochen mit Natronlauge oder Schmelzen mit Soda dar; sie bildet ein weisses in Wasser lösliches Pulver und ist ein basisches Aluminat,



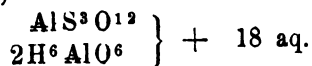
Aluminiumsalze (Thonerdesalze).

Das Aluminiumhydroxyd, H^6AlO^6 , bildet als hexahydrische Basis normale Salze, indem 1 Mol. auf 6 Mol. einer monohydrischen, auf 3 Mol. einer dihydrischen oder auf 2 Mol. einer trihydrischen Säure wirkt.

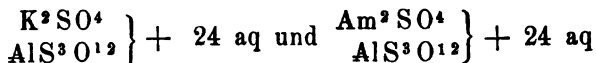


Schwefelsaure Thonerde. Normales Sulfat, $\text{AlS}^3\text{O}^{12}$, stellt man durch Erhitzen von Thon mit mässig starker Schwefelsäure dar. Die concentrirte Auflösung giebt bei 0° rhomboedrische Krystalle mit 27 Mol. Wasser, welche aber bald mit Beibehaltung ihrer Form $\frac{1}{3}$ des Wassers verlieren; das Hydrat mit 18 Mol. Wasser findet sich auch als Haarsalz, aus schwefelkieshaltigem Thon (Alaunerde) auswitternd. Es ist leicht löslich und schmeckt, wie alle Thonerdesalze, süss und herbe. Es kommt in weissen Stücken als Ersatz des Alauns in den Handel.

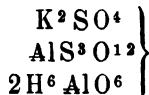
Es giebt mehrere basische Sulfate, (vrgl. die entsprechenden Eisensalze S. 187) z. B. das Drittelsulfat, als Mineral Aluminit,



Alaun. Mit diesem Namen werden die fast allein gut krystallisirenden und technisch wichtigen Doppelsalze bezeichnet: das schwefelsaure Thonerde-Kali = Kalialaun und das schwefelsaure Thonerde-Ammoniak = Ammoniakalaun.



Früher war allein der erste, jetzt ist mehr der letztere oder eine isomorphe Mischung beider im Gebrauch. Man gewinnt den Alaun auf verschiedene Art: a) aus Alaunschiefer und Alaunerde, d. h. Thon (kieselsaurer Thonerde) im Gemenge mit bituminösen Theilen, Steinkohle oder Braunkohle, in welchem Schwefelkies fein zertheilt enthalten ist. Entweder verwittern diese Substanzen von selbst an der Luft, oder man brennt sie; die Masse enthält dann Sulfate von Thonerde, Eisenoxydul, selbst etwas Kali; man laugt mit Wasser aus, dampft ein und fügt schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniak hinzu, wodurch der schwerlösliche Alaun in kleinen Krystallen sich abscheidet, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Aus den Mutterlaugen gewinnt man öfter noch Eisenvitriol. b) Schwach gebrannter Thon wird mit Schwefelsäure vom V. G. 1,33 digerirt, und das Thonerdesulfat mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken versetzt und krystallisirt. c) aus Alaunstein. Dies krystallisirte Mineral, aus Feldspath des Trachyts wahrscheinlich durch die Wirkung von Wasserdampf und Schwefelwasserstoff entstanden, ist



und zersetzt sich bei anfangendem Glühen in Alaun und freie Basis.

Er wird daher gebrannt und ausgelaugt. Dies geschieht z. B. zu Tolfa bei Civita vecchia im Römischen, daher das Produkt römischer Alaun heisst.

Der Alaun krystallisirt, gleich dem Eisen- und Chromalaun (S. 141 u. 187) mit 24 Mol. Wasser in Oktaedern und anderen regulären Formen, löst sich etwas schwer in Wasser; reagirt sauer, schmilzt in der Hitze in seinem Krystallwasser und bildet dann eine poröse weisse Masse (wasserfreier oder gebrannter Alaun). Enthält seine Auflösung basisches Sulfat,

so ist sie neutral und der Alaun krystallisirt aus einer solchen in Würfeln (kubischer Alaun). Er hat mehrere wichtige Verwendungen, z. B. zur Darstellung essigsaurer Thonerde in der Färberei und beim Zeugdruck.

Kieselsaure Thonerde. Als Mineralien findet sich AlSiO_5 als Cyanit, Sillimanit, Andalusit etc. Allein die wichtigsten und verbreitetsten Mineralien, Feldspath, Glimmer, Turmalin, Granat u. s. w. enthalten ausser Silicium und Aluminium noch andere Elemente (Ca, Mg, Fe, Na, K). Aus ihrer allmäligen Zersetzung hat sich der Thon gebildet, ein wasserhaltiges Thonerdasilikat, dessen reinste Arten, der Porzellanthon (Kaolin) = $\text{H}^2\text{AlSi}^2\text{O}^8 + \text{aq}$ sind. Der Thon ist in geognostischer und technischer Beziehung (für Porzellan, Thonwaren) ein sehr wichtiger Körper.

Ultramarin, eine schöne blaue Farbe, wird durch Glühen von reinem Thon mit Glaubersalz und Kohle oder mit Soda, Kohle und Schwefel als grüne Masse gewonnen, die durch Erhitzen an der Luft, mit oder ohne Schwefel, blau wird. Es ist ein Thonerde-Natronsilikat, $\text{Na}^2\text{AlSi}^2\text{O}^8$, chemisch verbunden mit einer Na, S und O enthaltenden Verbindung, wird jetzt im Grossen dargestellt, wurde aber früher aus dem Lasurstein (lapis lazuli), dessen reinste Masse es bildet, als kostbare Malerfarbe erhalten.

Das Aluminium wurde 1827 von Wöhler zuerst dargestellt. Jetzt wird es in grösseren Mengen fabricirt, hat aber weder für sich noch in Legirungen sonderliche Anwendung gefunden.

Beryllium.

At. = Be = 9,33.

Nur in wenigen Mineralien, insbesondere im Beryll.

Seine Darstellung und Eigenschaften sind die des Aluminiums; sein V. G. ist = 2,1.

Chlorberyllium, BeCl_2 , wird wie Chloraluminium bereitet, dem es vielfach gleicht.

Beryllerde, BeO . Aus der Auflösung des Chlorids oder anderer Salze fällen Alkalien die Basis, H^2BeO^2 , als gallertartigen Körper, welcher beim Glühen Beryllerde, BeO , hinterlässt, welche $\frac{1}{3}$ p. C. Sauerstoff enthält.

Die Salze schmecken noch entschiedener süß als die Thonerdesalze. Das Sulfat, $\text{BeSO}^4 + 4\text{aq}$, krystallisirt in Quadratoktaedern. Der Beryll ist ein Silikat von Beryllium und Aluminium, $\text{Be}^3\text{AlSi}^6\text{O}^{18}$, krystallisirt sechsgliedrig, und seine durch Chrom grün gefärbte Abänderung ist der Smaragd, ein werthvoller Edelstein.

Cer. Lanthan. Didym.

Diese drei Elemente kommen, fast immer zusammen, in wenigen und seltenen Mineralien vor. Das Cer ist das herrschende.

Cer, $\text{Ce} = 92$, bildet ein Chlorür, CeCl^2 , und überhaupt eine Reihe farbloser oder schwach röthlicher Salze, Ceroxydulsalze, z. B. das Sulfat, CeSO^4 . Durch Zusatz einer starken Basis scheidet sich aus ihnen die Basis, das Cerhydroxydul, H^2CeO^2 als weisser Niederschlag aus. Glüht man ihn in Wasserstoff, so bleibt Ceroxydul, CeO , zurück, ein bläulich weisses Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in gelblichweisses Ceroxydoxydul, Ce^2O^4 , übergeht, wie Eisen- und Manganoxidoxydul als $\left. \begin{matrix} \text{Ce} \\ \text{Ce} \end{matrix} \right\} \text{O}^4$ zu betrachten, worin Ce sechswerthig. Es giebt orangerothe Salze, in welche Ce und Ce eingeht, allein die reinen diatomen Salze sind eben so wenig bekannt, als das Ceroxyd, CeO^2 , oder das entsprechende Hydroxyd.

Lanthan, $\text{La} = 93$ (?), giebt nur monatome röthliche Salze, LaCl^2 , LaSO^4 u. s. w., deren Basis H^2LaO^2 beim Glühen weisses Lanthanoxyd, LaO , hinterlässt.

Didym, $\text{Di} = 96$, zeichnet sich dadurch aus, dass seine Salze dunkel violettroth sind, z. B. DiCl^2 , DiSO^4 u. s. w. Eine ähnliche Farbe hat ihre Basis, H^2DiO^2 , die beim Glühen weisses Didymoxyd, DiO , giebt. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich dasselbe jedoch theilweise in ein höheres dunkelbraunes Superoxyd.

Alle diese Verbindungen werden aus dem Cerit, einem Cer-, Lanthan- und Didymeilikat, dargestellt.

Das Ceroxydoxydul wurde 1803 von Hisinger und Berzelius und gleichzeitig von Klaproth entdeckt. Mosander fand darin 1839 das Oxyd des Lanthans und 1842 des Didyms.

Yttrium. Erbium.

Sehr seltene und zum Theil noch wenig bekannte Elemente.

Aus dem Gadolinit, Yttrocerit etc. stellt man ihre Oxyde dar, welche bis jetzt noch nicht genau getrennt werden konnten.

Gadolin entdeckte die Yttererde 1794; Mosander zeigte später, dass sie ein Gemenge von mehreren Oxyden ist.

Magnesium.

At = Mg = 24.

Kommt als kohlensaure und kieselensaure Magnesia in grosser Menge vor. Chlormagnesium findet sich im Wasser des Meeres, der Salzseen, in Salzsoolen und auf Steinsalzlagerstätten.

Das Magnesium wird durch Erhitzen von Chlormagnesium mit Natrium unter einer Decke von Chlorkalium und Fluorcalcium erhalten. Silberweiss, geschmeidig, jedoch nicht sehr fest, V. G. = 1,74; schmilzt in der Glühhitze und ist flüchtig (etwa wie Zink). Oxydirt sich wenig an der Luft, verbrennt mit blendend weissem Licht zu Magnesia (Magnesiumlicht, für photographische Zwecke, Signale etc. brauchbar). Löst sich leicht in Säuren auf.

Oxyd und Hydroxyd des Magnesiums.

Durch Verbrennen des Metalls oder durch Glühen von kohlensaurer Magnesia erhält man die Magnesia, MgO , als weisses, höchst lockeres Pulver, unschmelzbar, leicht löslich in Säuren. Kommt krystallisirt, jedoch selten, als Periklas in regelmässigen Oktaedern vor.

Starke Basen schlagen aus den Magnesiumsalzen weisses gallertartiges Magnesiumhydroxyd, $H^2 MgO^2$, die Basis, nieder, welche auch, sechsgliedrig krystallisirt, als Brucit sich findet. Zerfällt beim Glühen in Wasser und Magnesia.

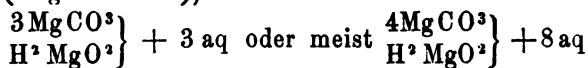
Magnesiumsalze.

Die löslichen haben einen bitteren Geschmack (daher die Magnesia auch Bittererde hiess).

Chlormagnesium, MgCl^2 , eine krystallinische, schmelzbare, zerfliessliche Verbindung.

Schwefelsaure Magnesia, MgSO^4 , (Bittersalz) findet sich in den Bitterwässern, und krystallisirt mit 7 aq zweigliedrig, isomorph den Sulfaten von Zink und Nickel. Löst sich leicht in Wasser auf und wird auch aus Mutterlaugen von Kochsalz gewonnen.

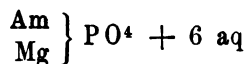
Kohlensaure Magnesia. Das normale Carbonat, MgCO^3 , kommt rhomboedrisch krystallisirt und isomorph mit dem Kalkspath, als Magnesitpath, und dicht als Magnesit vor. Es giebt bei 300° noch keine Kohlensäure. Fällt man Bittersalzauflösung durch kohlensaures Kali oder Natron, so erhält man einen nach dem Trocknen sehr lockeren Niederschlag (Magnesia alba), welcher entweder



ist, und bei 300° das Wasser verliert.

Diese basischen Salze lösen sich in Wasser mit Hülfe freier Kohlensäure auf; aus der Lösung krystallisirt ein Hydrat des normalen Salzes $\text{MgCO}^3 + 3 \text{ aq}$, welches, trocken bei 200° erhitzt, $\frac{1}{3}$ des Wassers, bei 300° aber den Rest verliert, Kohlensäure giebt und Magnesia hinterlässt, während es, mit Wasser gekocht, unter Verlust von Kohlensäure, wieder zu basischem Salz wird.

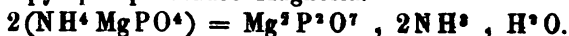
Phosphorsaure Magnesia. Kommt in Pflanzenaschen, vor, und findet sich im Harn, bei dessen Fäulniss sich in Folge von Ammoniakbildung schwerlösliche phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, meist als krystallinisches Pulver, seltener in grossen zweigliedrigen Krystallen (Struvit) ausscheidet. Dieses Salz bildet zuweilen Harnsteine, wird durch Fällung einer Magnesiaauflösung durch phosphorsaures Ammoniak (oder phosphorsaures Natron und Chlorammonium) erhalten und ist



d. h. ein normales Phosphat, 1 At. des einwerthigen Ammoniums*) und 1 At. des zweiwerthigen Magnesiums enthaltend.

*) $\text{Am} = \text{N H}^4$.

Durch Erhitzen verwandelt es sich unter einer Feuererscheinung in pyrophosphorsaure Magnesia.

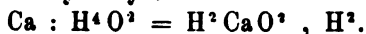


Calcium.

At. = Ca = 40.

Von ausserordentlicher Verbreitung in Form von kohlen-saurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem und kieselsaurem Kalk.

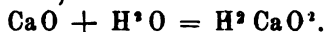
Das Calcium lässt sich nur schwierig darstellen, z. B. durch Erhitzen von Chlorcalcium mit Zink und Natrium und Destillation des entstandenen Zinkcalciums. Gelblich, dehnbar, V. G. = 1,56, schmelzbar, und mit intensivem Licht verbrennend. An feuchter Luft, schnell in Wasser, verwandelt es sich in Calciumhydroxyd.



Oxyd und Hydroxyd des Calciums.

Calciumoxyd, CaO , oder Kalk wird durch Glühen von kohlen-saurem Kalk erhalten, rein aus Marmor oder Kalk-spath, unrein aus gewöhnlichem Kalkstein. Diese im Grossen in eigenen Schachtöfen ausgeführte Operation (das Brennen des Kalks) liefert den für die Mörtelbereitung unentbehrlichen gebrannten Kalk. Der reine Kalk ist weiss, der gewöhnliche gelblich durch einen Eisengehalt. Er ist unschmelzbar und leuchtet in der Weissglühhitze sehr stark.

Wird Kalk (gebrannter Kalk) mit Wasser benetzt, so erhitzt er sich sehr stark, berstet auf, schwillt an und zerfällt zu einem weissen lockeren Pulver, welches Calciumhydroxyd, H^2CaO^2 , die Basis der Calciumsalze, ist.



Diese Umwandlung heisst das Löschen des Kalks; das Produkt, in Folge grösseren Wasserzusatzes eine dicke milchige Flüssigkeit (Kalkmilch), oder eine weisse zähe ätzende Masse, ist gelöschter Kalk, der im Gemenge mit Sand den

Mörtel für Mauerungen (Luftmörtel) bildet. Das Hydroxyd ist in etwa 800 Th. Wasser löslich; diese Lösung, Kalkwasser, reagirt alkalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an und trübt sich durch eingeleitete Kohlensäure, so dass sie ihren Kalkgehalt in Form von niedergeschlagenem kohlensaurem Kalk zuletzt verliert. Das Hydroxyd zerfällt beim Glühen in Kalk und Wasser.

Ist der Kalkstein thonhaltig, so giebt er beim Brennen einen Kalk, der sich mit Wasser nicht löscht, aber einen Mörtel liefert, welcher auch unter Wasser erhärtet. Kalksteine dieser Art heissen Cementkalksteine, ihr Kalk hydraulischer Kalk, der Mörtel hydraulischer oder Wassermörtel. Er ist für Wasserbauten von grosser Wichtigkeit. Man brennt auch wohl gewöhnlichen Kalkstein mit Thon zusammen (künstlicher Cement), ja es giebt Thonerdesilikate, welche mit gewöhnlichem gelöschtem Kalk sogleich einen Wassermörtel liefern (Puzzolane, Trass).

Schwefelcalcium.

Durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle erhält man gelbliches oder graues Calciumsulfuret, CaS ; durch Erhitzen von Kalk mit Schwefel entsteht ein Gemisch von CaS und CaSO^4 (schwefelsaurem Kalk). Es ist in Wasser schwerlöslich. Kocht man es mit Wasser und Schwefel, so entsteht eine Auflösung von Tetrasulfuret, CaS^4 .

Durch Kochen von Calciumhydroxyd mit Wasser (Kalkmilch) und Schwefel bildet sich eine gelbe Auflösung, aus welcher rothe Krystalle einer Verbindung, CaS^4 , $3\text{H}^2\text{CaO}^2 + 9\text{aq}$ sich absetzen.

Calciumsalze.

Chlorcalcium, CaCl^2 , wird durch Auflösen von Kalk oder kohlensaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen und Schmelzen des Rückstandes erhalten. Das Salz zieht schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst, dient daher zum Trocknen von Gasen. In Wasser löst es sich unter Erhitzung auf;

aus der concentrirten Auflösung krystallisirt ein Hydrat $\text{CaCl}^2 + 6 \text{ aq}$, welches beim Auflösen eine starke Temperaturenniedrigung herbeiführt und mit Eis oder Schnee eine kräftige Kältemischung giebt.

Fluorcalcium, CaFl^2 , ist der in regulären Formen krystallisirte Flussspath, welcher als Zuschlag bei Schmelzprocessen, zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure etc. dient. Löst sich in Wasser nicht, in Säuren kaum auf.

Kohlensaurer Kalk, CaCO^3 , durch Fällung eines Kalksalzes durch kohlensaures Alkali darstellbar, ist das wichtigste der natürlichen Salze, bildet den in sechsgliedrigen (rhomboedrischen) Formen krystallisirten Kalkspath, den krystallinisch körnigen Marmor, die dichten Kalksteine, die Kreide, den Kalktuff, ist aber heteromorph, und findet sich als Aragonit in zweigliedrigen Krystallen. Der kohlensaure Kalk löst sich in Wasser auf, welches freie Kohlensäure enthält und findet sich in dieser Form fast in allen Gewässern. Er bildet die unorganische Masse der Korallen, Muscheln, Perlen, der Eierschalen und (neben phosphorsaurem Kalk) des Knochengerüsts der höheren Thierklassen. Kohlensaure Kalk-Magnesia, eine isomorphe Mischung beider Carbonate, bildet als Dolomit gleichfalls ganze Gebirgsmassen.

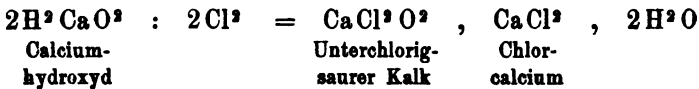
Schwefelsaurer Kalk, CaSO^4 , heisst als Mineral Anhydrit, und ist ein gewöhnlicher Begleiter des Steinsalzes. Noch häufiger ist das Hydrat $\text{CaSO}^4 + 2 \text{ aq}$, der Gips, welcher in allen Sedimentärbildungen auftritt. Er krystallisirt zwei- und eingliedrig, spaltet vorzüglich nach einer Richtung sehr vollkommen, und giebt durchsichtige, weiche, wenig biegsame Blättchen. Er wird in Oefen gebrannt, d. h. bis etwa 200° erhitzt, wobei er das Wasser verliert. Der gebrannte Gips, mit Wasser angerührt, erhärtet in kurzer Zeit, indem er das Wasser wieder aufnimmt, und hierauf beruht seine vielseitige technische und künstlerische Verwendung. Auch beim Erhitzen in concentrirter Kochsalzlösung wird der Gips wasserfrei. Er löst sich in 400 Th. Wasser auf, und findet sich deshalb in vielen natürlichen Wässern. Als krystallinischen Niederschlag erhält man ihn bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer Auflösung von Chlorcalcium.

Phosphorsaurer Kalk. Ein weitverbreitetes Mineral,

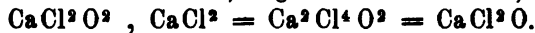
der Apatit, ist $\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8$, enthält aber auch etwas CaCl^2 und CaFl^2 . Es ist im verwitterten Zustande die Quelle des Gehalts der Ackererde an phosphorsauren Salzen, welche in die Pflanzen übergehen und durch diese in den Thierkörper gelangen. Der unorganische Theil der Knochen ist grossentheils $\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8$. Durch Digestion von erdigem Apatit (Phosphorit) oder von Knochen (Knochenkohle) mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure stellt man ein werthvolles Düngmittel, das sogenannte Kalksuperphosphat, dar.

Chlorkalk. Das Chlor wird weder vom Kalk, CaO , noch vom Calciumhydroxyd, H^2CaO^2 , absorbirt. Leitet man aber feuchtes Chlor über letzteres, (welches etwas Wasser enthält, so dass es zusammenballt), so wird das Chlor aufgenommen, und es entsteht der Chlorkalk (Bleichkalk), ein technisch höchst wichtiges Präparat zum Bleichen (Leinen, Papier), welches im Grossen bereitet wird. Anstatt des trocknen Chlorkalks stellt man auch wohl flüssigen dar, indem man Chlor in Kalkmilch leitet.

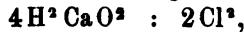
Nach Analogie des Verhaltens von Chlor gegen die Auflösungen der Alkalien (S. 53), wodurch gleichfalls Bleichflüssigkeiten entstehen, ist der Chlorkalk ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium.



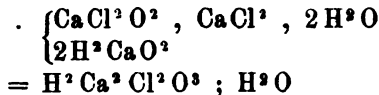
Der Chlorkalk ist also, abgesehen von Wasser,



Allein die Bildung dieses wie aller Bleichsalze erfolgt nur auf Kosten der Hälfte der angewandten Basis, d. h.



und das Präparat enthält die Hälfte der Basis als solche, also



oder gleichsam $\text{CaClO} + \text{H}^2\text{O}$.

Ein normales Präparat dieser Art enthält 32,5 p. C. Chlor (100grädiger Chlorkalk), zersetzt sich aber oft nach einiger Zeit von selbst mit Explosion, und wird in der Regel mit einem Ueberschuss von H^2CaO^2 in den Handel gebracht.

Der Chlorkalk riecht schwach nach Chlor, giebt beim Glühen Sauerstoff, mit Säuren Chlor, und wird ausser zum Bleichen auch zu Räucherungen, zur Zerstörung von Krankheits- und Fäulnisstoffen gebraucht.

Strontium.

At. = Sr = 88.

Findet sich als schwefelsaurer und kohlensaurer Strontian.

Das Strontium, durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorstrontium erhalten, ist ein gelbliches Metall, ähnlich dem Calcium. V. G. = 2,5.

Oxyd und Hydroxyd des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO (Strontian), wird durch Glühen von salpetersaurem Strontian als weisses Pulver erhalten.

Mit Wasser behandelt, wird es zu Strontiumhydroxyd, H^2SrO^2 , der Basis der Salze, welches in Wasser löslich ist, alkalisch reagirt, und mit 8 aq krystallisirt.

Strontiumsalze.

Chlorstrontium, SrCl^2 , wie Chlorcalcium darstellbar, krystallisirt mit 6 aq, wird an der Luft feucht, und löst sich in Alkohol auf, der dann mit rother Flamme brennt.

Kohlensaurer Strontian, SrCO^3 , fällt beim Vermischen von Chlorstrontiumauflösung mit kohlensauen Alkalien als weisses Pulver nieder, und findet sich als Strontianit in der Form des Aragonits.

Schwefelsaurer Strontian, SrSO^4 , wird aus Chlorstrontium durch Schwefelsäure gefällt, und kommt als Cölestin in zweigliedrigen Krystallen vor.

Crawford zeigte 1790 die Verschiedenheit des Strontians und Baryts.

Baryum.

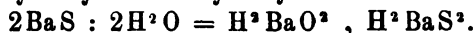
At. = Ba = 137.

Ist als schwefelsaurer Baryt (Schwerspath) sehr verbreitet. Baryum erhält man ebenso wie Strontium, jedoch schwieriger.

Oxyde und Hydroxyde des Baryums.

Baryumoxyd, BaO (Baryt), wird wie Strontiumoxyd dargestellt. Grauweiße unschmelzbare Masse.

Baryumhydroxyd, H^2BaO^2 , bildet sich aus Baryt und Wasser unter Erhitzung, analog dem Calciumhydroxyd, wird aber gewöhnlich durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle dargestellt. Es entsteht hierbei Schwefelbaryum, BaS , welches man mit kochendem Wasser behandelt, wodurch es Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfür liefert.

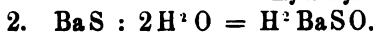
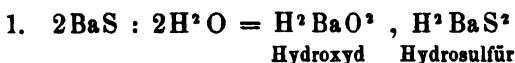


Beim Erkalten krystallisirt jenes, dies bleibt aufgelöst. Die Krystalle enthalten 8 aq, welche sie beim Glühen verlieren. Das Hydroxyd zersetzt sich dabei nicht, wie das sonst analoge Calciumhydroxyd. In kochendem Wasser löst es sich leicht auf, die Auflösung (Barytwasser) ist ätzend, stark alkalisch, und dient besser als Kalkwasser zur Entdeckung und Bestimmung von freier Kohlensäure, gegen welche es sich wie jenes verhält.

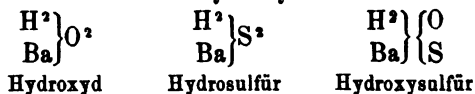
Baryumbioxyd, BaO^2 (Barymsuperoxyd), entsteht durch gelindes Erhitzen von Baryt in Sauerstoff. Graues Pulver, beim Glühen in BaO und O zerfallend. Dient zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd. Mit Wasser bildet es ein krystallinisches Hydrat, welches auch durch Vermischen von Barytwasser mit Wasserstoffsuperoxyd niederfällt.

Schwefelbaryum.

Das Sulfuret, BaS , wird, wie schon gesagt, durch Glühen von schwefelsaurem Baryt und Kohle erhalten. Es existirt nur in fester Form. Denn beim Behandeln mit Wasser treten zwei Reaktionen ein:



Das Letztere krystallisirt mit 4 aq aus der Mutterlauge des Hydroxyds und ist ein Hydroxysulfür.



Basis

der

Oxysalze

Sulfosalze

Diese drei Basen reagiren alkalisch.*)

Die Verbindung BaS^3 ist gelb, BaS^4 bildet rothe Krystalle (die aber vielleicht H^2BaOS^4 sind), BaS^5 existirt nur in Auflösung.

Baryumsalze.

Chlorbaryum, BaCl^2 , bildet mit 2 aq zweigliedrige Krystalle, wird wie Chlorstrontium dargestellt, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, der dann mit grüngelber Flamme brennt.

Schwefelsaurer Baryt, BaSO^4 , fällt aus Baryumsalzlösungen durch Schwefelsäure selbst bei grosser Verdünnung, so dass beide gegenseitig höchst empfindliche Reagentien sind. Kommt als Schwerspath in derselben Form wie Cölestin sehr häufig vor, und wird fein gemahlen als weisse Anstrichfarbe und zum Versatz von Bleiweiss gebraucht.

Kohlensaurer Baryt, BaCO^3 , ist ein weisser Niederschlag, ähnlich dem Strontiansalz, und findet sich als Wittherit, in derselben Form wie Strontianit. Giebt in der Glühhitze keine Kohlensäure.

Die Baryumverbindungen haben ein hohes V. G., z. B. $\text{BaO} = 4,0$, $\text{BaSO}^4 = 4,5$, daher der Name.

Scheele unterschied 1774 den Baryt vom Kalk.

*) Strontium- und Calciumsulfuret verhalten sich gegen Wasser in ähnlicher Art.

Allgemeine Bemerkungen über Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.

Diese vier Elemente haben in vieler Hinsicht Aehnlichkeit, und bilden eine eigene Gruppe, in welcher die entsprechenden Verbindungen in der Regel isomorph sind.

Ihre Hydroxyde sind H^2RO^2 , die Chloride = RCl^2 ; gleich vielen früheren Metallen sind sie mithin zweiwerthig. Allein ihre Hydroxyde sind in Wasser mehr oder weniger löslich, und diese Lösungen reagiren alkalisch, Eigenschaften, die beim Magnesium am schwächsten, beim Baryum am stärksten hervortreten. Diese Löslichkeit und die ätzenden Eigenschaften nähern die Basen der Baryum-, Strontium- und Calciumsalze den leicht löslichen und noch stärker ätzenden Basen der Alkalisalze oder den sogenannten Alkalien, von denen man sie als Erden (alkalische Erden) seit älterer Zeit schon unterschied. Die Elemente selbst wurden Erdmetalle genannt.

Lithium.

At. = Li = 7.

Nächst dem Cäsium und Rubidium am sparsamsten unter den Alkalimetallen, und stets von jenen, von Kalium und Natrium begleitet.

Auf gleiche Art wie Baryum darstellbar. Weiss, geschmeidig, das leichteste feste Element (V. G. = 0,6); schmilzt bei 180° , oxydirt sich an der Luft und zersetzt das Wasser.

Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Lithion mit Barytwasser, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder, und die Flüssigkeit giebt beim Abdampfen zur Trockne eine feste weisse Masse von Lithiumhydroxyd, $HLiO$, der Basis der Salze, welche in der Glühhitze schmilzt und in Wasser eine stark alkalische Auflösung bildet.

Das Anhydrid, Lithion, Li^2O , ist noch nicht dargestellt worden.

Chlorlithium, $LiCl$, ist sehr zerfliesslich, leicht in Alkohol löslich, der dann mit schön rother Flamme brennt. Schwefelsaures Lithion, $Li^2SO^4 + aq$, krystallisirt zwei- und eingliedrig. Kohlensaures Lithion, Li^2CO^3 , ist sehr schwer löslich, was auch vom phosphorsauren Lithion, Li^2PO^4 , gilt. Die Lithionsalze sind isomorph mit denen der übrigen Alkalien (und des Thalliums).

Man gewinnt die Lithionsalze aus Lithionglimmer oder aus der Mutterlange gewisser Salzsoolen.

Das Lithion wurde 1817 von Arfvedson entdeckt.

Natrium.

At. = Na = 23.

Weit verbreitetes Element, in vielen Silikaten, im Steinsalz (Seesalz, Kochsalz), Natronsalpeter u. s. w. vorkommend, in den Pflanzen- und Thierkörper übergehend.

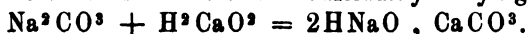
Natrium wird durch starkes Glühen eines Gemenges von kohlen-saurem Natron mit Kohle in einer eisernen Retorte erhalten; durch einen Zusatz von Kalk, der das Schmelzen der Masse hindert, befördert man die Operation. Das Natrium verflüchtigt sich in Dämpfen, die in einer Vorlage sich verdichten; das flüssige Metall lässt man sogleich in Steinöl fließen, um es vor der Wirkung der Luft zu schützen.

Es ist silberweiss, von starkem Glanz, weich, hat ein V. G. = 0,97, schmilzt bei $95,5^{\circ}$ und verbrennt an der Luft mit gelbem Licht. Es zersetzt das Wasser, aus welchem es die Hälfte des Wasserstoffs ausscheidet, und Natriumhydroxyd, HNaO , bildet. Dasselbe findet an feuchter Luft statt, (an trockener bleibt es, gleich allen anderen ähnlichen Elementen, unverändert).

Natriumhydroxyd.

HNaO .

Dieser Körper, die Basis der Natronsalze, wird am leichtesten durch Zersetzung von schwefelsaurem Natron mittelst Baryumhydroxyd (Barytwasser) oder durch Kochen einer Lösung von kohlen-saurem Natron mit Calciumhydroxyd gewonnen.

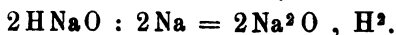


Die vom schwefelsauren Baryt oder, wie im letzten Fall, vom kohlen-sauren Kalk durch Absetzen getrennte Auflösung des Hydroxyds ist stark ätzend und alkalisch (Natronlauge, Aetznatronlauge). Durch Eindampfen und Schmelzen des Rückstandes (in silbernen Gefässen) erhält man das feste Natriumhydroxyd (Aetznatron), eine weisse, krystallinische Masse, die an der Luft erst feucht wird und dann in kohlen-saures Natron sich verwandelt (aber auch im trocknen Zustande Kohlensäure absorbiert). Sie löst sich in Wasser unter

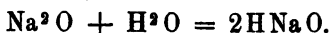
Erhitzung auf, und aus dieser Lösung erhält man ein sehr zerfliessliches zwei- und eingliedrig krystallisirtes Hydrat, $\text{HNaO} + 7 \text{ aq}$, welches 4 Mol. Wasser beim Trocknen, 3 Mol. beim Glühen verliert.

Natriumoxyde.

Natriumoxyd, Na^2O , Natron, wird durch Erhitzen des Hydroxyds mit Natrium erhalten.



Graue, schmelzbare Masse, welche mit Wasser wiederum Natriumhydroxyd bildet.



Lässt sich auch aus dem Bioxyd durch Erhitzen mit Natrium darstellen.

Natriumbioxyd, NaO oder Na^2O^2 (Natriumsuperoxyd), bildet sich beim Verbrennen von Natrium in überschüssigem Sauerstoff. Grüngelb, giebt mit Wasser Natriumhydroxyd, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff.

Schwefelnatrium.

Darstellung und Eigenschaften wie Schwefelkalium.

Natriumsalze.

Chlornatrium, NaCl . Eine der wichtigsten chemischen Verbindungen. Findet sich als Steinsalz, wird aus Meerwasser und vielen Salzseen durch freiwilliges Verdunsten als Seesalz gewonnen, so wie aus Salzsoolen durch Abdampfen als Kochsalz erhalten. Entwickelt sich zuweilen dampfförmig aus glühenden Laven. Krystallisirt in Würfeln, hat einen rein salzigen Geschmack, löst sich in 2,7 Th. kalten und heissen Wassers, schmilzt im Glühen. Auch in Alkohol ist es löslich und diese Lösung brennt, wie die anderer Natronsalze, mit gelber Flamme.

Schwefelsaures Natron. a. Normales, Na^2SO^4 , findet sich in vielen Mineralwässern, wird aus der Mutterlauge von Salzsoolen, als Nebenprodukt bei der Destillation

der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, vor allem aber bei der Sodafabrikation gewonnen. Das zwei- und eingliedrig krystallisirte Hydrat mit 10 Mol. Wasser, Glaubersalz, ist als Arzneimittel bekannt, und verwittert an der Luft. Es hat bei 33° sein Löslichkeitsmaximum, weil in der heisseren Lösung das schwerer lösliche wasserfreie Salz sich bildet, welches als solches krystallisirt. b. Saures schwefelsaures

Natron, $\text{HNaSO}_4 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Na}^2\text{SO}_4 \\ \text{H}^2\text{SO}_4, \end{array} \right.$ entsteht durch Auflösen des normalen in verdünnter Schwefelsäure; bleibt als Rückstand bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure (S. 83).

Unterschweifligsaures Natron, $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}_3$. Seine Darstellung s. S. 69. Es krystallisirt mit 5 aq, löst sich leicht in Wasser, und wird für photographische Zwecke benutzt, da es Chlor-, Brom- und Jodsilber leicht auflöst.

Kohlensaures Natron. a. Normales, Na^2CO_3 . Findet sich in den Natronseen (Aegypten), wittert hie und da aus dem Boden (Ungarn), ist in der Asche der am See-strande wachsenden Salsola- und Salicornia-Arten enthalten, aus der man es früher gewann (spanische Soda), wird aber jetzt in grossem Maassstabe dadurch erhalten, dass man Chlornatrium mit mässig starker Schwefelsäure in eigenen Oefen zerlegt (die Chlorwasserstoffsäure in Wasser sammelt und zum Theil zur Chlorkalkfabrikation benutzt), das entstandene schwefelsaure Natron (Sulfat) in Flammöfen mit Kalkstein und Kohle glüht, und die graue Masse (rohe Soda) mit Wasser systematisch auszieht. Die Lauge dient zur Darstellung des wasserfreien und des krystallisirten Salzes, $\text{Na}^2\text{CO}_3 + 10 \text{ aq}$, und die Mutterlaugen werden zur Gewinnung eines etwas unreinen Hydroxyds (kaustisches Natron) benutzt. Das krystallisirte Salz bildet grosse zwei- und eingliedrige Krystalle, welche an der Luft verwittern, in Wasser sich leicht lösen, in ihrem Krystallwasser, und sodann in der Glühhitze, schmelzen. Die Auflösung des kohlensauren Natrons reagirt alkalisch, wie die aller Alkalicarbonate.

Die Soda wird zur Fabrikation der Seife, des Glases, des Borax, in der Färberei etc. in bedeutender Menge verbraucht.

b. Sesquicarbonat, $\text{Na}^4\text{C}^3\text{O}^8 + 3\text{aq} = \frac{2\text{Na}^2\text{CO}^3}{\text{H}^2\text{CO}^3} \} + 2\text{aq}$,
kommt gleich der Soda in einigen Natronseen in Afrika und Amerika vor und heisst Trona (Urao).

c. Bicarbonat, $\text{HNaCO}^3 = \left\{ \frac{\text{Na}^2\text{CO}^3}{\text{H}^2\text{CO}^3} \right\}$ wird aus dem normalen Salz durch Behandlung mit Kohlensäure dargestellt, ist etwas schwer löslich, reagirt neutral und findet sich in manchen Mineralwässern (Kohlensäuerlingen, wie Selters, Pyrmont, Bilin). Bei 100° zersetzt es sich in Na^2CO^3 , CO^2 und H^2O , und dasselbe ist der Fall, wenn seine Auflösung gekocht wird.

Salpetersaures Natron, NaNO^3 , findet sich in einem mächtigen Lager in der Wüste Atacama (zu Bolivia und Chile gehörig), wird dort durch Umkrystallisiren gereinigt, und kommt als Chilesalpeter in den Handel. Es wird zur Darstellung von Salpetersäure und Kalisalpeter verwendet, krystallisirt in Rhomboedern, schmilzt in der Hitze und verwandelt sich in salpetrigsaures Natron.

Borsaures Natron. Aus einigen Seen in Tibet krystallisirt durch Verdunsten der Tinkal oder rohe Borax, der früher in Europa gereinigt wurde. Jetzt wird der Borax jedoch aus Borsäure (S. 122) und Soda dargestellt. Die zwei- und eingliedrigen Krystalle sind $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7 + 10\text{aq}$, schmelzen in der Wärme, und geben unter Aufblähen ein klares Glas. Das Salz ist etwas schwer löslich, reagirt alkalisch, und schiesst in der Wärme mit halb so viel Wasser in Oktaedern an. Man benutzt den Borax zur Darstellung von Emailen, Glasuren, als Flussmittel und beim Löthen der Metalle. Glüht man ihn mit kohlensaurem Natron, so entsteht ein leicht lösliches Borat, $\text{NaBO}^2 + 4\text{aq}$.

Phosphorsaures Natron. a. Na^3PO^4 , wird aus dem folgenden durch Zusatz von Natronlauge erhalten, krystallisirt mit 12 Mol. Wasser und reagirt alkalisch. b. $(\text{HNa}^2)\text{PO}^4$, stellt man durch Sättigen von Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron dar. Dies ist das gewöhnliche phosphorsaure Natron, mit 12 Mol. Wasser zwei- und eingliedrig krystallisirend; die Krystalle verwittern, und verlieren das Wasser in der Hitze, wobei das Salz aber in Pyrophosphat übergeht.

Es ist leicht löslich und reagirt alkalisch. c. $(\text{H}^2\text{Na})\text{PO}^4 + \text{aq}$, durch Zusatz von Phosphorsäure zu dem vorigen erhalten, krystallisirt, reagirt sauer, und verwandelt sich in der Hitze zuerst in Pyro-, dann in Metaphosphat.

Pyrophosphorsaures Natron. Durch Glühen von HNa^2PO^4 entsteht das normale Salz $\text{Na}^4\text{P}^2\text{O}^7$, welches mit 10 aq krystallisirt. Durch Erhitzen von H^2NaPO^4 auf 200° bleibt $\text{H}^2\text{Na}^2\text{P}^2\text{O}^7$ zurück.

Metaphosphorsaures Natron. Glüht man das eben erwähnte Salz, so verwandelt es sich in das Metaphosphat NaPO^3 , welches in polymeren Modifikationen, amorph und leicht löslich, krystallisirbar, selbst unlöslich in Wasser erhalten werden kann.

Kieselsaures Natron. Durch Schmelzen von Kieselsäure mit kohlensaurem Natron erhält man Silikate, von denen die natronreicheren in Wasser löslich sind, $\text{Na}^2\text{SiO}^3 + 6\text{aq}$ selbst krystallisirt. Eine Auflösung von Natronsilikat, durch Schmelzen von Quarzsand mit schwefelsaurem Natron und Kohle und Auslaugen mit Wasser bereitet, giebt beim Verdampfen eine amorphe schmelzbare Masse (Wasserglas), deren Lösung zum Ueberziehen von Holz, Leinwand etc., um diese vor dem Verbrennen zu schützen, auch auf Mauerwerk und bei der Wandmalerei (Stereochromie) als Schutz gegen äussere Einflüsse gebraucht wird.

Kieselsaures Natron ist ein Bestandtheil vieler Glassorten. Glas ist ein amorphes Silikatgemenge, dessen Basen Natron und Kalk, oder Kali und Kalk (weisses Glas), oder Kali und Bleioxyd (Krystall- und Flintglas), oder Kalk, Magnesia, Thonerde, Alkali (Bouteillenglas) sind. Die Schmelzbarkeit des Glases hängt von dem Verhältniss der Kieselsäure zu den Basen und von der Natur dieser letzteren ab; die bleihaltigen Gläser sind die leichtflüssigsten. Kalkreiches Glas ist zum Krystallisiren (Entglasen) geneigt, wobei es seine Durchsichtigkeit verliert. Farbige Gläser erhält man durch Zusatz färbender Metalloxyde, Milchglas enthält Knochenasche, Email ist zinnsäurehaltig.

Kalium.

At. = K = 39.

Ausserordentlich verbreitet, besonders in gewissen Silikaten (Feldspath, Glimmer), durch deren Verwitterung es in die Ackererde und aus ihr in die Pflanzen gelangt, deren Asche oft sehr reich daran ist. Chlorkalium begleitet das Chlornatrium.

Kalium wird wie Natrium dargestellt; verkohlter Weinstein dient hier als inniges Gemenge von kohlen saurem Kali und Kohle. H. Davy erhielt Kalium und Natrium durch die Elektrolyse der Hydroxyde beider Metalle.

Von ähnlichen Eigenschaften wie Natrium; V. G. = 0,865, schmilzt bei 62°,5 und verwandelt sich beim Glühen in grünliche Dämpfe. Beim Erhitzen verbrennt es mit violetter Flamme. An der Luft und gegen Wasser verhält es sich wie Natrium, nur zersetzt es das Wasser mit grösserer Heftigkeit, d. h. immer mit einer Feuererscheinung.

Kaliumhydroxyd.

HKO.

Diese wichtige Verbindung, die Basis der Kalisalze, wird ganz ebenso wie das Natriumhydroxyd erhalten. Die Auflösung führt gewöhnlich den Namen Kalilauge (Aetzkalilauge), ist im höchsten Grade ätzend, und giebt durch Abdampfen - und Schmelzen der Masse festes Kaliumhydroxyd als weisse krystallinische Substanz (Aetzkali, kaustisches Kali, früher Kalihydrat), welche in starker Hitze flüchtig ist, und sich im Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung auflöst, wobei ein krystallisirbares Hydrat, $\text{HKO} + 2 \text{aq}$, sich bildet. An der Luft zieht das Hydroxyd Wasser und Kohlensäure an und geht in kohlen saures Kali über.

Die feste Verbindung wird zum Aetzen gebraucht (lapis causticus chirurgorum); die Kalilauge dient gleich der Natronlauge in der Seifensiederei.

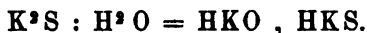
Kaliumoxyde.

Kaliumoxyd, K^2O , Kali, entsteht ebenso wie Natron und hat ähnliche Eigenschaften.

Kaliumsuperoxyd, K^2O^2 , bildet sich beim Verbrennen des Kaliums; ist überschüssiger Sauerstoff vorhanden, so soll KO^2 entstehen. Diese Verbindungen verhalten sich wie Natriumbioxyd.

Schwefelkalium.

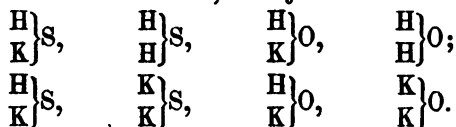
Kaliumsulfuret, K^2S , durch Glühen von schwefelsaurem Kali in Wasserstoff oder mit Kohle erhalten, ist roth und zerfliesst an der Luft. Mit Wasser erhitzt es sich und bildet, analog dem Baryumsulfuret (S. 214), Kaliumhydroxyd und Kaliumhydrosulfür.



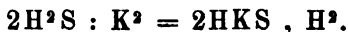
Das Kaliumhydrosulfür (Kaliumsulfhydrat) lässt sich auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von Kaliumhydroxyd darstellen.



Es ist die Basis der Schwefelsalze des Kaliums, und verhält sich zum Schwefelwasserstoff, wie das Hydrat zum Wasser, zum Schwefelkalium aber, wie jenes zum Kali.



Das Hydrosulfür bildet sich ferner unter Feuererscheinung durch Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas.

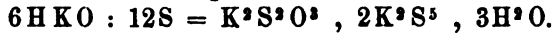


Es ist gelb oder braun, zerfliesslich, leicht löslich; aus der sehr concentrirten Auflösung schiesst es mit Wasser verbunden in Krystallen an. Es ist ebenso ätzend und alkalisch als das Hydroxyd.

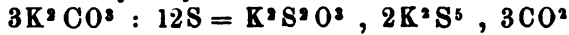
Bisulfuret, K^2S^2 oder KS , Trisulfuret, K^2S^3 , Tetrasulfuret, K^2S^4 oder KS^2 sind gelbe oder rothe Verbindungen.

Schmilzt man Kaliumhydroxyd gelinde mit überschüssigem

Schwefel, so entsteht ein Gemenge von Kaliumpentasulfuret, K^2S^5 , und unterschwefligsaurem Kali.



Statt des Hydroxyds wählt man meist kohlensaures Kali.



Kohlensaures

Kali

Ist die Temperatur eine höhere; so zersetzt sich das unterschwefligsaure Kali.



Die Masse besteht dann aus schwefelsaurem Kali und Kaliumpentasulfuret. Sie hat eine grünbraune Farbe, daher ihr Name Schwefelleber (*Hepar sulfuris*), und wird zur Herstellung von Schwefelbädern aus rohem kohlensaurem Kali (Potasche) und Schwefel bereitet. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und riecht nach Schwefelwasserstoff, in Wasser löst sie sich mit gelber Farbe auf. Eine solche Auflösung erhält man auch durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel; auch hier entstehen Pentasulfuret und unterschwefligsaures Kali. Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Fällung von Schwefel, der fast weiss ist und daher Schwefelmilch heisst.

Kaliumsalze.

Chlorkalium, KCl , findet sich in manchem Steinsalz eingewachsen, und kommt im Meerwasser und in Salzsoolen vor. Krystallisirt gleich jenem in Würfeln, löst sich aber in Wasser unter Abkühlung, und leichter in heissem als in kaltem.

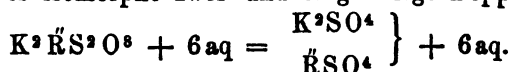
Aus der Mutterlauge des Seesalzes und manchen Kochsalzes krystallisirt Kaliummagnesiumchlorid, $KMgCl^2 + 6aq$. Dies Doppelsalz kommt im Salzlager von Stassfurth als Carnallit vor; es ist im reinen Zustande luftbeständig, zerfällt aber durch Wasser grossentheils in Chlorkalium, welches krystallisirt, und in Chlormagnesium, welches in der Mutterlauge bleibt. Es wird in Fabriken auf Chlorkalium verarbeitet.

Bromkalium, KBr , gleicht dem Chlorkalium vollkom-

men; es wird durch Sättigen von Bromwasserstoffsäure (S. 36) mit kohlensaurem Baryt, und Zerlegung des Brombaryums durch schwefelsaures Kali bereitet.

Jodkalium, KJ, auf gleiche Art aus Jodwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt in farblosen oder weissen Würfeln, schmilzt in der Hitze und löst sich leicht in Wasser. Dies und das vorhergehende Salz finden Anwendung als Arzneimittel und in der Photographie.

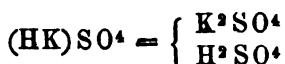
Schwefelsaures Kali. a. Normales, K^2SO^4 , ist ein Nebenprodukt bei chemischen Arbeiten, wird auch aus Potasche gewonnen und ist in manchen Pflanzenaschen (z. B. von Seetang) reichlich vorhanden. Es krystallisirt zweigliedrig und ist etwas schwerlöslich. Mit sehr vielen Sulfaten zweierwerthiger Elemente, z. B. von Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cu bildet es isomorphe zwei- und eingliedrige Doppelsalze



Mit den normalen Sulfaten der sechswerthigen Radikale Al, Fe, Cr bildet es die Alaunarten (S. 204).

Mit schwefelsaurem Natron giebt es isomorphe Mischungen, deren Krystallisation von einer Lichterscheinung begleitet ist.

b. Saures,



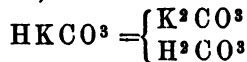
bildet sich aus dem normalen Sulfat durch Zusatz von Schwefelsäure, krystallisirt, ist leicht löslich und reagirt sauer.

Kohlensaures Kali. a. Normales, K^2CO^3 . Dieses Salz erhält man ganz rein, wenn man das aus minder reinem dargestellte krystallisirte Bicarbonat erhitzt. Häufig wird es durch Glühen von Weinstein oder durch Erhitzen desselben mit Salpeter oder durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle bereitet. Weiss, schmelzbar, zerfliesslich, leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch.

Durch das Verbrennen von Pflanzen erhält man Asche, d. h. die unorganischen Stoffe, bestehend aus Chloriden, Carbonaten, Sulfaten, Silikaten, Phosphaten der Alkalien, von Kalk und Magnesia. Die Asche mancher Pflanzen (Laubböl-

zer) ist besonders reich an kohlen-saurem Kali. Durch Wasser löst sich dasselbe, freilich neben Chlorkalium, schwefel-saurem und kieselsaurem Kali und etwas der entsprechenden Natronsalze auf; ein solcher Auszug heisst Lauge, und findet vielfache technische Anwendung. Durch Zusatz von gebranntem Kalk wird die Lauge (d. h. das kohlen-saure Kali derselben ätzend (es wird Kaliumhydroxyd, Aetzkali, gebildet). In holzreichen Ländern wird noch jetzt Holz verbrannt, die Asche ausgelaugt und die Lauge zur Trockne abgedampft. Die durch Glühen entwässerte Masse heisst Potasche, und ihr Werth beruht wesentlich auf ihrem Gehalt an kohlen-saurem Kali. Sie war früher das Hauptmaterial für die Darstellung von Kalisalzen, Glas, Alaun, Seife etc., ist aber jetzt theils durch andere Kalisalze, theils durch Natron und Ammoniak in vielen Fällen ersetzt. Zieht man Potasche mit wenig Wasser aus, so löst sich vorzugsweise das kohlen-saure Kali.

b. Bicarbonat,



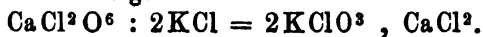
wird wie das Natronbicarbonat erhalten, krystallisirt, löst sich leicht in Wasser, ist neutral, zersetzt sich bei 160° in K^2CO^3 , Wasser und Kohlensäure, und verhält sich ebenso beim Kochen seiner Lösung.

Salpetersaures Kali, KNO^3 , Salpeter (Kalisalpeter). Dieses Salz bildet sich, wenn organische stickstoffhaltige Körper in Gegenwart von Kali faulen; das Ammoniak liefert Salpetersäure, welche salpetersaures Kali bildet. Das Salz wittert dann aus dem Boden aus und wird direct oder durch Ausziehen mit Wasser gewonnen (Ostindien, Ungarn). Derselbe Vorgang tritt bei der künstlichen Salpeterbildung in Faulhaufen, Viehställen etc. ein, aber der Rohsalpeter enthält überdies Nitrate von Kalk und Magnesia, welche man durch Zusatz von Kalisalzen (Aschenlauge) zu seiner Lösung zersetzt. Ausserdem enthält er Chlornatrium und färbende organische Stoffe, von denen er durch besondere Reinigungsmethoden befreit werden muss. Er krystallisirt zweigliedrig, in der Form des Aragonits, schmilzt in der Hitze, verwandelt sich dann in salpetrigsaures Kali (Sauerstoff wird frei)

und löst sich in 7,7 Th. Wasser von 0°, viel reichlicher aber in der Wärme auf. Mit brennbaren Körpern (Kohle, Schwefel, Phosphor etc.) erhitzt, verpufft oder detonirt er.

Der Kalisalpeter dient vorzüglich zur Fabrikation des Schiesspulvers, eines Gemenges von ihm mit Schwefel und Kohle, dessen Wirksamkeit auf der reichlichen und momentanen Entwicklung von Stickgas und Kohlensäure beim Abbrennen beruht.

Chlorsaures Kali, KClO^3 . Die Bildung dieses Salzes durch die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kali s. S. 55. Wegen seiner Schwerlöslichkeit scheidet es sich in Krystallen ab, während das Chlorkalium aufgelöst bleibt. Vortheilhafter ist es, Kalkmilch mit Chlor zu sättigen und den chlorsauren Kalk durch Chlorkalium zu zerlegen.



Chlorsaurer
Kalk

Das chlorsaure Kali krystallisirt zwei- und eingliedrig, bildet gewöhnlich dünne Blättchen und löst sich in 16 Th. kalten Wassers. Sein Verhalten in der Hitze s. S. 42 und S. 55. Mit brennbaren Körpern erhitzt, gerieben oder geschlagen, detonirt es sehr heftig, weshalb man es niemals mit Schwefel, Schwefelmetallen, Kohle etc. reiben darf. Es wird bei der Anfertigung von Zündwaaren gebraucht.

Kieselsaures Kali. Das beim Natron Gesagte gilt auch hier. Das Kali-Wasserglas gleicht dem Natron-Wasserglas vollkommen. Kalisilikate machen einen Bestandtheil der wichtigsten Mineralien aus; so ist der gemeine Feldspath oder Orthoklas $\text{K}^2\text{AlSi}^6\text{O}^{16}$; der Leucit der Vesuvlaven ist $\text{K}^2\text{AlSi}^4\text{O}^{12}$. Durch das Verwittern solcher Mineralien gelangen Kalisalze in die Gewässer und die oberen Erdschichten, wo die Pflanzen sie aufnehmen.

Rubidium. Cäsium.

Die Salze beider begleiten in sehr kleiner Menge die des Lithiums, Kaliums und Natriums in Mineralien, Wässern (Salzsöolen), Pflanzenaschen.

Sie sind isomorph mit jenen übrigen, und wurden 1860 durch Bunsen und Kirchhoff zuerst dadurch nachgewiesen, dass ihre Salze, in einer Flamme verflüchtigt, in dem Spectrum eigenthümliche blaue und rothe Linien geben.

Ammonium.

At. = NH^4 = Am = 18.

Das Ammonium ist ein zusammengesetztes elektropositives Radikal (Metall). Man erhält es durch Behandlung von Chlorammonium mit Kaliumammonium oder Natriumammonium in zugeschmolzenen Glasröhren. Dunkelblaue metallglänzende Flüssigkeit, welche Quecksilber auflöst, sich aber bald wieder in Ammoniak und Wasserstoff zersetzt.

Metallammonium. In das Ammonium kann an Stelle eines Atoms H 1 At. eines einwerthigen Metalls eintreten, jedoch sind die Verbindungen nur unter höherem Druck in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten, und zersetzen sich freiwillig in das Metall und Ammoniak. Kaliumammonium, $\text{N}(\text{H}^3\text{K})$, erhält man durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Kalium unter den erwähnten Verhältnissen als dunkelrothe flüssige Masse. Ebenso bildet sich Natriumammonium von gleichem Ansehen. Findet die Einwirkung des K oder Na auf Ammoniak bei Gegenwart eines Salzes von Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cu oder Hg statt, so entsteht eine flüssige Legirung $\text{N}^2(\text{H}^6\text{R})^*$ von blauer Farbe, welche aber immer wieder in Metall und Ammoniak zerfällt.

Quecksilberammonium (Ammoniumamalgam) bildet sich, wenn man Natriumamalgam in eine concentrirte Auflösung von Chlorammonium legt.

$\text{NH}^4 \cdot \text{Cl} : \text{Na} : \text{Hg} = \text{NH}^4, \text{Hg}, \text{NaCl}$.

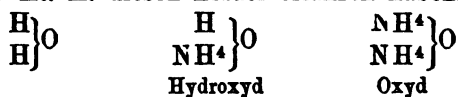
Oder wenn man wässriges Ammoniak über Quecksilber bringt, in jenes den positiven, in dieses den negativen Pol einer galvanischen Combination taucht. Das ammoniumhaltige Quecksilber bildet eine dickflüssige Masse, die in hohen

*) Ein solches Metallammonium eines zweiwerthigen Metalls ist ein Diammonium (2 Mol. NH^4); 2H sind durch R vertreten.

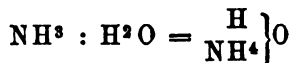
Kältegraden dunkelgrau und spröde wird, sich aber freiwillig in Quecksilber, Ammoniak (2 Vol.) und Wasserstoff (1 Vol.) zersetzt.

Ammoniumhydroxyd. Ammoniumoxyd.

Nach Analogie der Verbindungen einfacher Radikale (Kalium, Natrium etc.) muss die Existenz eines Hydroxyds und eines Oxyds vom Ammonium angenommen werden, welche sich wie Kaliumhydroxyd zu Kaliumoxyd (Kali) verhalten. Das erste ist gleichsam 1 Mol. Wasser, in welchem 1 At. H durch Ammonium ersetzt ist; das zweite ist ein solches, bei welchem beide At. H. diesen Ersatz erfahren haben.



Das Hydroxyd, NH^5O , ist die Basis der Ammoniumsalze, es ist gleichsam $\text{NH}^3 + \text{H}^2\text{O}$; das Ammoniumoxyd, $\text{N}^2\text{H}^8\text{O}$, ist gleichsam $2\text{NH}^3 + \text{H}^2\text{O}$. Beide Körper sind unbekannt, der erste aber muss in dem wässrigen Ammoniak enthalten sein, d. h. Ammoniak muss Wasser zersetzen können,



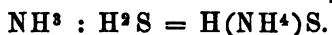
Statt seiner treten immer jene beiden auf. Sonst aber hat die Auflösung in Bezug auf Reaktion und Verhalten gegen Säuren ganz ähnliche Eigenschaften, wie die der übrigen Hydroxyde.

Lässt man Ammoniakgas in zugeschmolzenen Röhren auf ein Gemenge von Kaliumhydroxyd und Kalium wirken, so bildet sich eine feste weisse Masse, die vielleicht Kaliumammoniumoxyd ist.

Ammoniumhydrosulfür. Schwefelammonium.

Gleiche Vol. Ammoniak und Schwefelwasserstoff wirken auf einander und geben farblose, sehr flüchtige Krystalle. Leitet man Schwefelwasserstoff in wässriges Ammoniak, so wird es absorbirt und man erhält eine Auflösung jener Kry-

stalle, oder des dem Hydroxyd entsprechenden Ammoniumhydrosulfürs, HAmS , der Basis der Sulfosalze des Ammoniums.



Die farblose Auflösung, welche als Reagens zur Fällung von Metallen viel gebraucht wird, färbt sich beim Luftzutritt gelb.

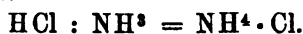
Ammoniumsulfuret, $\text{Am}^2\text{S} = \text{N}^2\text{H}^8\text{S}$, bildet sich durch Zusammenbringen von 1 Vol. Schwefelwasserstoff mit 2 Vol. Ammoniak bei -20° in farblosen Krystallen, die sich leicht in Ammoniak und Ammoniumhydrosulfür zersetzen.



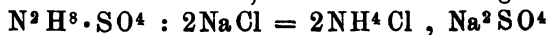
Es giebt auch ein gelbrothes krystallisirtes Pentasulfuret, $\text{Am}^2\text{S}^5 = \text{N}^2\text{H}^8\text{S}^5$.

Ammoniumsalze (Ammoniaksalze).

Chlorammonium, AmCl , (Salmiak), bildet sich beim Vermischen von Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas als festes weisses Salz.



Oder durch Neutralisiren wässriger Säure mit wässrigem Ammoniak. Der Salmiak wird im Grossen dargestellt aus den ammoniakhaltigen Flüssigkeiten, welche bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper entstehen (z. B. aus dem Theerwasser der Steinkohlen in Gasfabriken, indem man sie entweder direkt mit roher Chlorwasserstoffsäure sättigt, oder dadurch, dass man sie mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das schwefelsaure Ammoniak durch Kochsalz zerlegt, und durch Abdampfen und Krystallisiren zuerst schwefelsaures Natron, dann den Salmiak gewinnt.



Schwefelsaures
Ammoniak

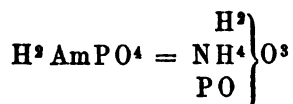
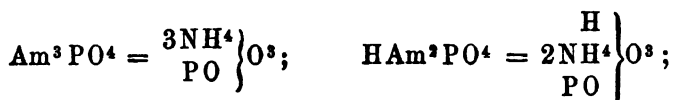
In jedem Fall muss das Salz sublimirt werden, wenn man es rein erhalten will. Salmiak findet sich auch als Sublimationsprodukt aus Laven, in Solfataren, und in den rohen Borsäurelaugen Toscanas. Er krystallisirt in den Formen des regulären Systems, bildet als Sublimat faserige

zähe Massen, verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelze. Er schmeckt scharf, löst sich leicht in Wasser unter starker Abkühlung, und findet als Arzneimittel, in der Färberei u. s. w. Anwendung.

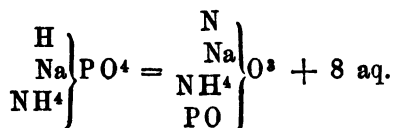
Schwefelsaures Ammoniak, Am^2SO^4 , ist isomorph mit schwefelsaurem Kali.

Salpetersaures Ammoniak, AmNO^3 , $= \left. \begin{smallmatrix} \text{NH}^4 \\ \text{NO}^3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O} = \text{H}^4\text{N}^2\text{O}^3$, zersetzt sich beim Erhitzen in Stickstoffoxydul und Wasser (S. 84).

Phosphorsaures Ammoniak. Die drei Salze

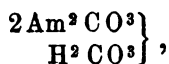


haben die Formen der entsprechenden Kalisalze. Löst man 1 Th. Chlorammonium und 6 Th. phosphorsaures Natron (HNa^2PO^4) in heissem Wasser auf, so krystallisirt phosphorsaures Ammoniak-Natron (Phosphorsalz)



Dies Salz krystallisirt aus gefaultem Harn beim Abdampfen. Es liefert beim Erhitzen Wasser, Ammoniak und hinterlässt metaphosphorsaures Natron als ein klares Glas, welches bei Löthrohrversuchen gebraucht wird.

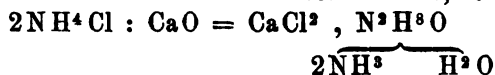
Kohlensaures Ammoniak. Destillirt man Thierstoffe, so sublimirt ein festes aber unreines kohlensaures Ammoniak. Rein erhält man es durch Sublimation von Salmiak mit Kreide (kohlensaurem Kalk). Es ist ein Sesquicarbonat,



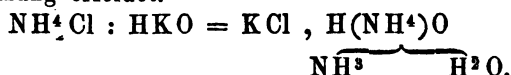
und bildet eine weisse, leicht lösliche Salzmasse, die nach

Ammoniak riecht, und sich allmählig in das Bicarbonat HAmCO^3 verwandelt, welches mit dem Kalibicarbonat isomorph ist.

Alle Ammoniumsalze werden durch die Oxyde und die Hydroxyde der Alkali- und Erdmetalle unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Die Oxyde bilden Ammoniumoxyd, welches sich in Ammoniak und Wasser zersetzt; z. B.



Die Hydroxyde bilden Ammoniumhydroxyd, welches dieselbe Zersetzung erleidet.



Metallammoniumverbindungen.

Wie schon angeführt, lässt sich 1 At. Wasserstoff im Ammonium durch 1 At. K oder Na ersetzen; ebenso 2H in 2 Mol. durch 1 At. eines zweiwerthigen Metalls, z. B. Ba, Hg. Wichtiger als diese kaum bekannten Ammoniummoleküle selbst sind ihre Verbindungen. Man kennt solche, in welchen 2H des Ammoniums durch Hg, Cu, 4H durch Pt, Ir, Pd etc., 6H durch Co ersetzt sind, und nennt solche Ammoniummoleküle Quecksilberammon, Kupferammon, Platinammon, Kobaltammon u. s. w. Ja es ist mehrfach gelungen, durch Entziehen von Wasserstoff die betreffenden Amine darzustellen, d. h. diejenigen Körper, welche sich zu jenen Ammoniummolekülen verhalten wie NH^3 zu NH^4 . Alle diese Verbindungen können hier nur angedeutet werden.

Quecksilberammonium. Setzt man Quecksilberchlorid zu Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher unter dem Namen weisser Präcipitat officinell ist. Dieser Körper ist Quecksilberammoniumchlorid, $\text{N} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}^2 \\ \text{Hg} \end{smallmatrix} \cdot \text{Cl} \right.$; beim Erhitzen schmilzt er nicht, zersetzt sich aber in Quecksilberchlorür, Ammoniak und Stickstoff. Durch Kalilauge verwandelt er sich in gelbes Oxychlorid, wobei die Hälfte des

Stickstoffs als Ammoniak frei wird. Ein analoges braunes Oxyjodid erhält man durch Kochen von Quecksilberjodid mit Ammoniak. Bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Quecksilberchlorid bildet sich ein in der Hitze schmelzbarer weisser Präcipitat, welcher Quecksilberdammmoniumchlorid ist, $N^2 \left\{ \begin{matrix} H^6 \\ Hg \end{matrix} \right. \cdot Cl^2$.

Die Einwirkung des gasförmigen Ammoniak auf gelbes Quecksilberoxyd veranlasst die Entstehung verschiedener Verbindungen. Bei 100 — 150° bildet sich ein brauner Körper, $N^2 Hg^2$, Triquecksilberdiamin; bei niederer Temperatur und Ausschluss des Lichts gelbes Diquecksilberammoniumhydroxyd, $\left. \begin{matrix} H \\ NHg^2 \end{matrix} \right\} O + aq$, welches durch Erwärmen das Wasser verliert, und schliesslich in Wasser und braunes Anhydrid, Diquecksilberammoniumoxyd, $(NHg^2)^2 O$, zerfällt. Alle diese Körper detoniren beim Erhitzen und Reiben, zum Theil äusserst heftig.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltsalze entstehen rothe, und bei Luftzutritt durch Aufnahme von Sauerstoff braune, rothe und gelbe Salze, welche ein Kobaltammonium enthalten.

Aus Platinchlorür und Ammoniak bildet sich ein grüner Körper, welcher der Ausgangspunkt einer grossen Reihe sehr ausgezeichneter Platinammoniumverbindungen geworden ist.



Organische Verbindungen.

Die Pflanzen und die Thiere bestehen aus einzelnen chemischen Verbindungen, organischen Verbindungen, welche durch den Lebensprozess gebildet, und während desselben theilweise verändert und in neue Verbindungen verwandelt werden. Die wesentlichsten und wichtigsten dieser Verbindungen sind im lebenden Organismus von Wasser durchdrungen oder in Wasser aufgelöst, und haben eine eigenthümliche Struktur, welche in ihrer einfachsten Gestalt in der Zelle auftritt.

Die Untersuchung ihrer Struktur, ihrer Veränderungen und ihrer gegenseitigen Beziehungen und Funktionen im Organismus ist Gegenstand der Physiologie. Die Chemie untersucht die einzelnen, getrennt vom Organismus, lediglich auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und insbesondere auf ihre Zusammensetzung.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff, ausserdem Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor u. s. w., jedoch so, dass das eine oder andere dieser Elemente fehlen kann, und nur der Kohlenstoff allen angehört.

Durch die Wirkung der Wärme und besonders durch Behandlung mit unorganischen Substanzen entstehen aus den organischen Verbindungen zahllose Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte, an deren Bildung möglicherweise alle Elemente theilnehmen können. Die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, welche auf diese Art aus organischen Verbindungen sich bilden, pflegt man diesen, den primären gegenüber, als sekundäre organische Verbindungen zu bezeichnen. Ihre Zahl ist schon jetzt ausserordentlich gross und wächst noch fortwährend, so dass sie vorzugsweise der Gegenstand der Untersuchungen der Chemiker sind.

Hiernaeh sind organische Verbindungen Kohlenstoffverbindungen; organischer Natur sind sie nur zufolge ihres näheren oder entfernteren Ursprungs, und ihre Zusammenstellung in einem besonderen Gebiet, der organischen Chemie, ist nicht nothwendig, wohl aber zweckmässig. Auf ihre chemische Natur finden die allgemeinen Gesetze und Theorien dieselbe Anwendung, wie auf die unorganischen Verbindungen.

Von den primären, d. h. im lebenden Organismus gebildeten Verbindungen haben sich nicht wenige auch künstlich darstellen lassen. Dies gilt aber nicht von den wichtigen Verbindungen des Thier- und Pflanzenkörpers, welche durch eine besondere Struktur ausgezeichnet sind.

Die Mannfaltigkeit der unorganischen Verbindungen beruht auf ihrer qualitativen Verschiedenheit. Für eine sehr grosse Zahl organischer Verbindungen sind die Elemente — Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff — dieselben, ihre Verschiedenheit liegt also in den Verbindungsverhältnissen derselben. Hierdurch allein erklärt sich aber ihre grosse Mannfaltigkeit nicht. Dieselbe beruht vielmehr auf dem Vorhandensein zahlreicher zusammengesetzter, meist kohlenstoffhaltiger Radikale in den organischen Verbindungen.

Die kohlenstoffhaltigen Radikale d. h. die Atomgruppen innerhalb der Verbindungen verleihen der organischen Chemie ihren besonderen Charakter. Sie sind in jeder Hinsicht den zusammengesetzten Radikalen der unorganischen Chemie gleich, ein- oder mehrwerthig, ja die letzteren sind aus ihnen gleichsam erst entsprungen, denn die organische Chemie ist das Gebiet, auf welchem die Frage nach der Constitution der Ver-

bindungen, d. h. nach ihren Radikalen, zuerst entstanden ist und noch immer verfolgt wird.

Bei der grossen Zahl der aus denselben Elementen — Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff — bestehenden organischen Verbindungen spielt die Isomerie, d. h. der Fall der relativ gleichen Zahl von Atomen bei ihnen eine wichtige Rolle*). So giebt es zahlreiche Kohlenwasserstoffe, welche 1 At. Kohlenstoff gegen 2 At. Wasserstoff enthalten, und ganz verschiedene Körper sind. Die Isomerie ist verschiedener Art. Bald ist die relative und absolute Zahl der Elementaratome dieselbe, also das Mol. Gew. der Verbindungen das nämliche, aber die Anordnung der Atome, die Constitution ist verschieden (Metamerie), oder die Mol. Gew. sind verschieden (Polymerie), ja es kann vorkommen, dass bei relativ gleicher Zahl der Elementaratome die Mol. Gew. und die Constitution verschieden sind.

Homologe Reihen. — Organische Verbindungen von gleicher Constitution, welche sich in ihrer Zusammensetzung bloß dadurch unterscheiden, dass ein und derselbe Kohlenwasserstoff gleichsam hinzutritt, haben ähnliche Eigenschaften und heissen homologe. So bilden sich durch Hinzutreten von CH_2 zwei homologe Reihen die eine aus Alkoholen, die andere aus Säuren bestehend:

Alkoholreihe		Säurereihe	
Methylalkohol	CH_4O	CH_2O^2	Ameisensäure
Aethylalkohol	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$	Essigsäure
Propylalkohol	$\text{C}^3\text{H}^8\text{O}$	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$	Propionsäure
Butylalkohol	$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$	Buttersäure
Amylalkohol	$\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$	$\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$	Valeriansäure

u. s. w.

Oder ganz allgemein



Die Aehnlichkeit der Eigenschaften spricht sich bei den Gliedern homologer Reihen unter anderen in der Siedepunktsdifferenz aus: Für jedes CH_2 mehr steigt der Siedepunkt um nahe 19° .

*) Vgl. S. 18.

Siedepunkt von			
Methylalkohol	65°	Ameisensäure	100°
Aethylalkohol	78	Essigsäure	119
Propylalkohol	97	Propionsäure	138
Butylalkohol	109	Buttersäure	157
Amylalkohol	135	Valeriansäure	175

Wie oben bemerkt, entsteht eine grosse Zahl organischer Verbindungen aus der Zersetzung von solchen unter den verschiedensten Umständen. Hier mögen nur einige der wichtigsten Zersetzungsweisen angedeutet werden.

Wirkung des Chlors. — Wird eine organische Verbindung mit Chlor behandelt, so wirkt in der meisten Fällen 1 Mol. = 2 At. Chlor, so dass 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt und ein Mol. Chlorwasserstoff gebildet wird. Wirken n Mol. Chlor, so treten n At. Chlor an die Stelle von n At. Wasserstoff. Es entstehen Chlorsubstitutionsprodukte (Vgl. S. 34). Brom verhält sich wie Chlor.

Wirkt Chlor bei Gegenwart von Wasser, so kann dieses zersetzt und ein Oxydationsprodukt gebildet werden. Hierher gehört das Bleichen von Farbstoffen durch Chlor.

Wirkung der Salpetersäure. — In diesem Fall wird 1 At. Wasserstoff der organischen Verbindung durch das Radikal der Salpetersäure NO^2 (Stickstoffdioxyd) ersetzt, während sich Wasser bildet. So entstehen die Nitroverbindungen (Vgl. S. 81). Durch die Wirkung von 2 oder 3 Mol. Säure entstehen Di- und Trinitroverbindungen, welche 2NO^2 oder 3NO^2 enthalten.

In anderen Fällen wirkt Salpetersäure lediglich oxydierend; es wird dann das Radikal NO^2 zu NO reducirt, und das Produkt ist stickstofffrei. (Zucker giebt durch Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure.)

Wirkung des Sauerstoffs. — Schon bei gewöhnlicher Temperatur werden manche organische Verbindungen durch Sauerstoff (atmosphärische Luft) oxydirt, wobei sich Kohlensäure entwickelt. Unter dem Einfluss der Wärme steigert sich die Energie des Sauerstoffs, und die organische Verbindung verbrennt zu Kohlensäure und Wasser (S. 118). An Stelle des freien Sauerstoffs dienen auch Oxyde (Kupferoxyd),

und dies ist die Grundlage der Analyse organischer Verbindungen (Elementaranalyse). Aktiver Sauerstoff (Ozon) wirkt oft sehr energisch; Platinschwamm und Platinmohr vermitteln ebenso die Oxydation organischer Verbindungen, selbst unter Licht- und Wärmeentwicklung.

Wirkung des Wasserstoffs. — Sie ist natürlich eine reducirende, erfolgt aber nur im Augenblick des Freiwerdens von Wasserstoff, also z. B. durch Behandlung organischer Körper mit Zink und Schwefelsäure, Kalium oder Natrium (als Amalgame angewandt) oder feinzertheiltem Zink und Wasser. Hierbei wird entweder Sauerstoff als Wasser abgeschieden, oder Wasserstoff in die Verbindung eingeführt, oder es tritt beides ein. Auch Schwefelwasserstoff hat dieselbe Wirkung, und der Schwefel scheidet sich dabei gewöhnlich ab.

Trockne Destillation. — Alle organischen Verbindungen, welche nicht flüchtig sind, werden durch Erhitzen bei Luftabschluss zersetzt; es entstehen flüchtige Verbindungen, welche zum Theil ihren Gaszustand behalten (Kohlensäure, Wasserstoff, Grubengas und andere Kohlenwasserstoffe), zum Theil zu flüssigen Körpern sich verdichten, welche aus einer oder wenigen oder aus sehr vielen Verbindungen bestehen, wie die Destillationsprodukte des Holzes und der Steinkohle beweisen (S. 112). Unter ihnen befinden sich manche wissenschaftlich und technisch wichtige Stoffe: Essigsäure, Methylalkohol (Holzgeist), Benzol, Anilin, Paraffin u. s. w. Im Rückstand von der Destillation bleibt Kohle.

Fäulniss und Gährung. — Sehr viele, namentlich aber stickstoffhaltige organische Verbindungen erleiden bei Gegenwart von Wasser und Luft eine Zersetzung, welche man Fäulniss nennt. Sie erfolgt indessen nur bei Temperaturen zwischen 0 und 100°.

Es giebt gewisse Körper, Fermente genannt, welche eine organische (Zellen-) Struktur besitzen, und die Eigenschaft haben, die Auflösung gewisser organischer Verbindungen unter Bildung eigenthümlicher Produkte zu zersetzen. Diesen Vorgang nennt man Gährung. (Zuckerauflösungen werden durch Hefe zu Alkohol und Kohlensäure; dies ist die Grundlage der Gewinnung von Wein, Bier und Branntwein.) Auch für die Gährung sind bestimmte Temperaturen und bestimmte

Fermente für die einzelnen Körper nothwendig, und die Produkte je nach dem Wechsel beider verschieden.

Constitution der organischen Verbindungen. So abweichend auch die Vorstellungen über die Constitution organischer Verbindungen sein mögen, so stimmen doch alle darin überein, dass eine bestimmte Lagerung der Elementaratome gegeneinander in jeder Verbindung stattfinde. Schon die täglich sich mehrende Zahl isomerer Körper zwingt zu bestimmten Vorstellungen über die Verschiedenheit ihres inneren Baues, ihrer Constitution.

In den Mol. einer Verbindung können Elementaratome unter sich vereinigt sein, oder Elementaratome mit Atomgruppen (zusammengesetzten Radikalen) von bestimmter Werthigkeit, oder endlich solche Gruppen unter sich. In den organischen Verbindungen, in welchen höchstens vier Elemente auftreten, werden die Radikale zunächst aus je zweien dieser Elemente bestehen. Es giebt also Radikale aus

H und C , H und N , H und O
aus O und C , O und N ; und
aus N und C .

Die wichtigsten Radikale sind die kohlenstoffhaltigen, also H und C, O und C, N und C.

Radikale aus Kohlenstoff und Wasserstoff.

Ein Atom Kohlenstoff verbindet sich, so viel wir wissen, mit nicht mehr als vier At. Wasserstoff (oder Chlor) oder den ihnen aequivalenten zwei At. Sauerstoff (Schwefel). Wir nennen den Kohlenstoff ein vierwerthiges Element, und die Verbindungen CH_4 , CCl_4 , CO_2 , CS_2 gesättigte Verbindungen.

Der Kohlenwasserstoff CH_4 = Sumpfgas (Grubengas) dient daher gleichsam als Ausgangspunkt für die übrigen Kohlenwasserstoffe. Er verbindet sich nicht mit noch mehr Wasserstoff, aber leicht gelingt es, ihm ein oder mehrere At. desselben zu entziehen, und ihn dadurch in wasserstoffärmere oder kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe zu verwandeln. Diese neuen Verbindungen, CH_3 , CH_2 , CH , nehmen ebenso leicht den fehlenden Wasserstoff wieder auf, um CH_4 wieder zu

bilden, als sie an Stelle dieses Wasserstoffs äquivalente Mengen eines anderen Elements, z. B. Chlor aufnehmen. Da in CH^3 ein At. H, in CH^2 zwei At. H, in CH drei At. H fehlen, und diese Kohlenwasserstoffe sich also leicht mit resp. einem, zwei oder drei At. H oder Cl sättigen, so sind sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Radikale, und zwar ist CH^3 ein einwerthiges, CH^2 ein zweiwerthiges, CH ein dreiwerthiges Radikal.

Demgemäss liesse sich CH^4 betrachten als $\text{CH}^3.\text{H}$ oder $\text{CH}^2.\text{H}^2$ oder $\text{CH}.\text{H}^3$.

Die Verbindungen, welche durch Eintreten anderer Elemente oder Radikale in CH^4 entstehen, heissen Substitutionsprodukte, Abkömmlinge oder Derivate des Sumpfgases.

Ist ein Atom H vertreten, so kann dies nur durch ein einwerthiges Element oder Radikal geschehen sein: durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas entsteht CH^3Cl (Methylchlorid). Ein zweiwerthiges Sauerstoffatom kann aber nur dann für das Wasserstoffatom eintreten, wenn es selbst durch 1 At. H in ein einwerthiges Radikal HO (Hydroxyl) verwandelt ist; dann bindet das Sauerstoffatom gleichzeitig dieses H Atom und das Radikal CH^3 (Methyl); wir erhalten

$\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \right\} \text{O} = \text{H}-\text{O}-\text{CH}^3 = \text{Methylhydroxyd (Methylalkohol, Holzgeist)}$, dessen Constitution analog der des Wassers und der monohydrischen Basen oder Säuren ist.

Die Einwerthigkeit des Radikals CH^3 macht es fähig, selbst an die Stelle von 1 At. Wasserstoff zu treten. So sehen wir es im Ammoniak NH^3 diese Rolle spielen, und die Verbindung $\text{N} \left\{ \begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \right\} = \text{Methylamin}$ bilden, welche ebenso wohl ein Substitutionsprodukt von NH^3 als von CH^4 ist, indem NH^3 durch Verlust eines At. H ebenso zu einem einwerthigen Radikal NH^2 (Amid) wird, wie CH^4 zu CH^3 .

Endlich liegt der Gedanke nahe, dass in CH^4 ein Atom H durch das Radikal CH^3 selbst ersetzt werden könne. Dadurch entsteht die Verbindung $\left\{ \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \right\} = \text{CH}^3-\text{CH}^3 = \text{C}^2\text{H}^6$, welche gleich CH^4 ein gesättigter Kohlenwasserstoff sein muss.

Ganz ähnlich hat man sich den Vorgang zu denken, wenn zwei At. H in CH^4 entweder durch zwei einwerthige Atome oder durch ein zweiwerthiges Atom oder durch gleichwerthige Radikale ersetzt werden. Der Kohlenwasserstoff CH^3 (Methylen) ist also zweiwerthig; er kann deshalb ein Bichlorid $\text{CH}^3.\text{Cl}^2$, ein Oxyd $\text{CH}^3.\text{O}$ liefern, und im Ammoniak kann er zwei At. H vertreten, $\text{N} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right.$, aber eben sowohl kann er selbst an Stelle jener 2 At. H in CH^4 treten, $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right\} = \text{C}^2\text{H}^4$. Auch diese Verbindung muss ein gesättigter Kohlenwasserstoff sein.

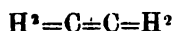
Treten aus CH^4 drei At. H aus, so verhält sich der Rest CH (Formyl) wie ein dreiwerthiges Radikal, bildet also Substitutionsprodukte $\text{CH}.\text{Cl}^3$ (Chloroform) und $\text{CH}.\text{ClO}$. Er ist daher auch fähig, 3 At. H im Ammoniak zu vertreten, oder $\text{N}.\text{CH}$ zu bilden. Und wenn die 3H des CH^4 durch CH selbst ersetzt werden, so haben wir $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \right\} = \text{C}^2\text{H}^2$, ebenfalls einen gesättigten Kohlenwasserstoff.

Schon hier aber stösst man auf nothwendig vorhandene Isomerieen. Ein Mol. C^2H^4 , welches aus einer Verkettung der beiden zweiwerthigen Gruppen CH^2 besteht, könnte ebenso wenig noch Wasserstoff aufnehmen, als C^2H^6 oder CH^4 dies vermögen. Und doch stellt die Verbindung C^2H^4 in vielen Fällen ein zweiwerthiges Radikal (Aethylen) dar. Man kann sich vorstellen, dass dies Folge einer Isomerie sei, dass aus CH^4 3 At. Wasserstoff ausgetreten, aber nur eins

davon durch CH^3 (Methyl) ersetzt sei, $\text{C} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \right. = (\text{CH})^{\text{---}} \text{CH}^3$;

der Körper (Formyl-Methyl) muss dann zweiwerthig sein, d. h. das Bestreben haben, die vorhandene Lücke durch 2H, 2Cl oder NH^2 , oder O etc. auszufüllen.

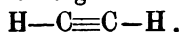
Viele stellen sich die Sache so vor, dass sie in derartigen Körpern nicht geschlossene Atomgruppen (Radikale), sondern eine direkte Verkettung der Elementaratome erblicken, und im vorliegenden Fall die Isomerie aus einer ungleichen gegenseitigen Bindung der beiden Kohlenstoffatome erklären. Sind beide durch 2 V. E. gebunden,



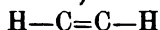
so ist die Verbindung gesättigt; sind beide aber nur durch eine V. E. gebunden, so ist sie ein zweiwerthiges Radikal.



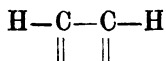
Ebenso ist der Kohlenwasserstoff C^2H^2 nicht nothwendig immer ein gesättigter. Er ist es nur dann, wenn die beiden C-Atome mit je drei V. E. gebunden sind.



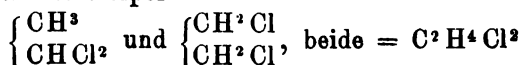
Ist dies mit zweien der Fall, so ist er zweiwerthig,



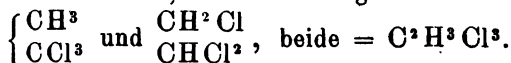
und sind sie durch eine V. E. gebunden, so ist er selbst vierwerthig.



Tritt schon bei C^2H^2 und C^3H^4 die Möglichkeit einer Isomerie ein, so zeigt sie sich noch deutlicher bei der gesättigten Verbindung $\text{C}^2\text{H}^6 = (\text{H}^3\text{C})-(\text{CH}^3)$ hinsichtlich ihrer Substitutionsprodukte. Denn während beim Ersatz von 1 At. H z. B. durch Cl das Produkt $\text{H}^2\text{ClC}-\text{CH}^3 = \text{H}^3\text{C}-\text{CClH}^2$ ist, werden die Körper



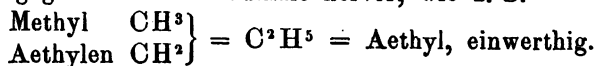
verschieden sein müssen, und dasselbe gilt für

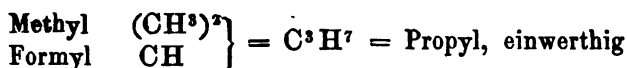


Solche Körper müssen sich gegen Reagentien verschieden verhalten.

Mit zunehmender Complication wächst auch die Zahl der möglichen Isomeren, und es ist jetzt eine wichtige Aufgabe, dieselben nach ihrem Verhalten zu unterscheiden und eine zur Zeit genügende Vorstellung von ihrer Constitution zu gewinnen.

Die ein-, zwei- und dreiwerthigen Radikale CH^3 , CH^2 , CH sind offenbar sehr verbreitet. Aus ihrer Aneinanderlagerung gehen andere Radikale hervor, wie z. B.





u. s. w.

Die wichtigsten Kohlenwasserstoffreihen sind:

I. $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$, deren Glieder sämmtlich vom Sumpfgas CH^4 sich ableiten, und gesättigt sind. Sie finden sich unter den Produkten der trocknen Destillation, im Steinöl etc.; sie werden ferner durch Erhitzen der Alkalisalze von Säuren erhalten, welche der nächstfolgenden Gruppe angehören (z. B. CH^4 aus essigsaurem, C^2H^6 aus propionsaurem Salz etc.). Sie zeichnen sich durch schwerere Angreifbarkeit durch Reagentien aus.

II. $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ sind einwerthige, für sich nicht darstellbare Radikale (Alkoholradikale).

III. C^nH^{2n} sind zweiwerthige Radikale (Alkoholradikale). Sie bilden sich bei der trocknen Destillation, ferner aus monohydrischen Alkoholen durch wasserentziehende Körper. Sie werden durch 2 At. eines einwerthigen Elements, 2H oder 2Cl, oder durch HCl in Verbindungen der Reihe I verwandelt.

IV. $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$. Sie nehmen ihren Ausgangspunkt in C^2H^2 (Acetylen), und setzen sich fort in C^3H^4 (Allylen) u. s. w.

V. $\text{C}^n\text{H}^{2n-4}$, welche die grosse Gruppe der Terpene und Camphene $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ enthalten.

VI. $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$, die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Verbindungen: C^6H^6 (Benzol), C^8H^{10} (Xylol) u. s. w.

Radikale aus Stickstoff und Wasserstoff.

Was CH^4 unter den Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, ist NH^3 = Ammoniak unter denen des Stickstoffs, welcher demnach dreiwerthig ist. Dennoch besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden. Ammoniak geht durch Aufnahme von noch einem At. H in ein einwerthiges Radikal, Ammonium = NH^4 über, was nur dadurch geschehen kann, dass das Stickstoffatom hier fünfwerthig wirkt. Das Ammonium geht vielfach in organische Verbindungen ein und verhält sich wie ein stark elektropositives Element (Metall) z. B. Kalium.

Aber auch durch Entziehung von Wasserstoff entstehen aus dem Ammoniak Radikale, das einwerthige NH^2 = Amid,

und das zweiwerthige $\text{NH} = \text{Imid}$, welche in dieser Funktion in den Ammoniakderivaten auftreten.

Anderweitige Radikale.

Aus dem Wasser H^2O als gesättigte Verbindung entspringt das einwerthige Radikal $\text{HO} = \text{Hydroxyl}$, welches natürlich für sich ebensowenig wie NH^2 bekannt ist.

Dem zweiwerthigen CH^2 (Methylen) entspricht das gleichfalls zweiwerthige Kohlensäureradikal $\text{CO} = \text{Carbonyl}$, und dem gleichwerthigen C^2H^4 (Aethylen) das zweiwerthige $\text{C}^2\text{O}^2 = \begin{Bmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{Bmatrix} = \text{Dicarbonyl}$, das Radikal der Oxalsäure.

Das einwerthige Radikal der Salpetersäure $\text{NO}^2 = \text{Nitrodioxy}$ ist ein integrierender Theil der Nitroverbindungen.

Stickstoff und Kohlenstoff endlich bilden das einwerthige elektronegative Radikal $\text{Cyan} = \text{NC}$.

Klassifikation und Gruppierung der organischen Verbindungen. — Für jetzt ist eine durchgreifende systematische Anordnung noch nicht möglich, weil man von vielen und wichtigen Verbindungen nur die empirische Zusammensetzung, bisweilen sogar diese noch nicht sicher, kennt. Dagegen lässt sich nicht leugnen, dass hinsichtlich anderer unsere Kenntnisse so weit gediehen sind, dass man sich eine Vorstellung über ihre Constitution machen und die Beziehungen der einzelnen zu einander feststellen kann. Die Alkohole, ein grosser Theil der Säuren und der Basen und die aromatischen Körper sind das Gebiet, auf welchem wir ebenso einer Fülle von Thatsachen wie auch einer Reihe von Gesetzen und theoretischen Anschauungen begegnen, welche den Fortschritt der Chemie in der neueren Zeit in ausgezeichneter Weise bekunden.

I. Cyanverbindungen.

Das Cyan ist ein einwerthiges Radikal, CN , dessen Darstellung und Eigenschaften bereits (S. 115) beschrieben sind.

Cyanwasserstoff.



Durch Erwärmen von Cyanquecksilber in einem Strom getrockneten Chlorwasserstoffs und Verdichtung der Dämpfe vermittelt einer Kältemischung erhält man die reine wasserfreie Cyanwasserstoffsäure.



Quecksilberchlorid.

Eine farblose Flüssigkeit von starkem Bittermandelgeruch. Ihr V. G. ist 0,697; sie erstarrt bei -15° und siedet schon bei $26^\circ,5$. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich freiwillig, bisweilen unter Explosion.

Eine verdünnte Säure oder eine Auflösung in Wasser wird durch Destillation von Kaliumeisencyanür mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Auch diese zersetzt sich mit der Zeit und färbt sich braun.

Die Cyanwasserstoffsäure, gewöhnlich Blausäure (wegen ihrer Bildung aus Berlinerblau) genannt, gehört zu den heftigsten, fast augenblicklich tödtenden Giften. Ihre Gegenwart erkennt man durch den Geruch und dadurch, dass die Flüssigkeit, mit Kalilauge, dann mit einem Gemisch von einem Eisenoxydul- und Oxydsalz, zuletzt mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, einen blauen Niederschlag von Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) liefert.

Cyanüre und Cyanide.

Aus der gegenseitigen Wirkung der monohydrischen Cyanwasserstoffsäure und der Basen entstehen Cyanüre (Cyanmetalle) in ganz gleicher Art, wie Chlorverbindungen aus Chlorwasserstoffsäure. Die Cyanüre gehören also zu den Haloidsalzen und sind RCy oder RCy^3 . Aus hexahydrischen Basen gehen die Cyanide RCy^6 hervor.

Neuere Erfahrungen haben gezeigt, dass es zwei isomere Reihen von Cyanverbindungen giebt, welche bei den Cyanüren der Alkoholradikale etc., bei der Cyansäure und der Sulfo-cyansäure (Schwefelcyanwasserstoffsäure) und deren Aethern

besonders hervortreten. Für die metallischen Cyanüre fehlt es in dieser Hinsicht noch an Erfahrungen.

Cyankalium, KCy . Wird gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) mit kohlen-saurem Kali dargestellt. Ein weisses schmelzbares Salz, welches für sich im Glühen nicht zersetzt wird. Löst sich in Wasser sehr leicht auf; aus dieser Auflösung entwickelt jede Säure Cyanwasserstoffsäure, und schon die Kohlensäure der Luft hat diese Wirkung, weshalb das Salz nach jener riecht und sehr giftig wirkt.

Das Cyankalium wird in der Photographie zum Auflösen der auf den Platten befindlichen Haloidsalze des Silbers benutzt. Ferner dient es zur Darstellung von Gold-, Silber- und Kupferauflösungen, welche man zur galvanischen Vergoldung u. s. w. verwendet.

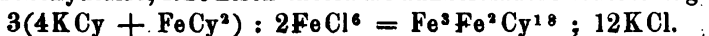
Cyansilber, AgCy . Fällt aus Silbersalzen durch Chlorwasserstoffsäure, und gleicht dem Chlorsilber in hohem Grade. Aus seiner Auflösung in Cyankalium krystallisirt ein Doppelsalz oder eine isomorphe Mischung $\text{KAgCy}^2 = \begin{cases} \text{KCy} \\ \text{AgCy} \end{cases}$ in regulären Oktaedern. Die Auflösung dient zum galvanischen Versilbern.

Cyanquecksilber, HgCy^2 . Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Cyanwasserstoffsäure, krystallisirt viergliedrig, löst sich in 8 Th. Wasser auf, wird von Chlorwasserstoff (S. 245) und von Schwefelwasserstoff zersetzt, und zerfällt in der Hitze in Cyan und Quecksilber (S. 116). Es wirkt äusserst giftig, und bildet ein in regulären Oktaedern krystallisirendes Doppelsalz $\text{K}^2\text{HgCy}^4 = \begin{cases} 2\text{KCy} \\ \text{HgCy}^2 \end{cases}$.

Die Cyanüre von Zink, Kadmium, Kupfer, Nickel, Gold, Platin, Palladium bilden mit Cyankalium gleichfalls Doppelsalze. Am wichtigsten sind aber die Cyanüre und Doppelsalze des Eisens.

Cyaneisen. Das dem Eisenchlorür oder Oxydul entsprechende Eisencyanür, FeCy^2 , ist ein weisser oder graugelber Körper, der beim Erhitzen des Wasserstoff- oder Ammoniumeisencyanürs zurückbleibt.

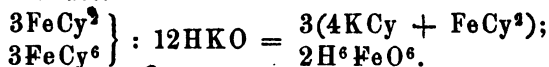
Eisencyanürcyanid = $\left\{ \begin{array}{l} 3\text{FeCy}^3 \\ 2\text{FeCy}^6 \end{array} \right.$ oder Berlinerblau (von Diesbach 1704 in Berlin entdeckt) bildet sich durch Vermischen der Auflösungen von Kaliumeisencyanür und einem Eisenoxydsalze, z. B. Eisenchlorid als dunkelblauer Niederschlag:



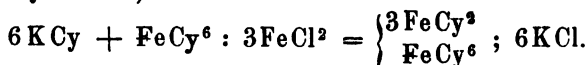
Es ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, nur in Oxalsäure löst es sich zu einer blauen Flüssigkeit auf. Im lufttrocknen Zustande enthält es 18 Mol. Wasser und wird bei 250° wasserfrei. Bei Luftausschluss geglüht, liefert das wasserfreie Berlinerblau einen schwarzen an der Luft verglimmenden Rückstand, welcher Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff enthält.

Gewöhnlich enthält das Berlinerblau eine kleine Menge Kaliumeisencyanür, namentlich dann, wenn dieses Salz bei seiner Fällung im Ueberschuss vorhanden ist. Es liefert dann mit Wasser eine blaue Flüssigkeit (lösliches Berlinerblau).

Durch die Auflösungen starker Basen, z. B. durch Kalilauge wird das Berlinerblau zersetzt; die gelbe Flüssigkeit enthält Kaliumeisencyanür, während sich braunes Eisenhydroxyd abscheidet:



Es giebt noch ein anderes Berlinerblau, gewöhnlich Turnbull's Blau genannt, = $\left\{ \begin{array}{l} 3\text{FeCy}^3 \\ \text{FeCy}^6 \end{array} \right.$, ein dunkelblauer Niederschlag beim Vermischen von Kaliumeisencyanid mit einem Eisenoxydsalze, z. B. Eisenchlorür:



Es enthält lufttrocken 12 Mol. Wasser, und gleicht im Uebrigen dem vorhergehenden in jeder Beziehung.

Eisencyanid, FeCy^6 , ist löslich, und bildet eine gelbbraune Flüssigkeit.

Kaliumeisencyanür, $\left\{ \begin{array}{l} 4\text{KC}y \\ \text{FeCy}^3 \end{array} \right.$, bildet mit 3 Mol. Wasser gelbe zwei- und eingliedrige Krystalle, löst sich leicht in Wasser auf, wird bei 100° wasserfrei und weiss und zersetzt sich in der Glühhitze so, dass Cyankalium und ein

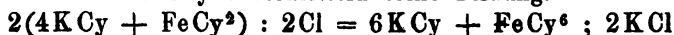
schwarzes, 1 At. Eisen gegen 2 At. Kohlenstoff enthaltendes Gemenge zurückbleibt.

Säuren zersetzen das Salz bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht, wenigstens nicht sichtbar. In der Wärme zerlegt verdünnte Schwefelsäure das Cyankalium und Eisencyanür scheidet sich, verbunden mit einer gewissen Menge Cyankalium, ab, ist anfangs weiss, wird aber allmählig immer dunkler blau*), dabei entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt beim Erhitzen viel Kohlenoxydgas.

Das Kaliumeisencyanür wird im Grossen aus Abfällen thierischer Substanzen, wie Leder, Horn, Blut oder der stickstoffhaltigen Kohle derselben durch Schmelzen mit kohlensau-rem Kali (Potasche) in eisernen Kesseln dargestellt, und heisst deshalb in der Technik „Blutlaugensalz“. Die Schmelze ent- hält Cyankalium, welches beim Auslaugen durch Eisen, Eisen- oxydoxydul und Schwefeleisen in Kaliumeisencyanür sich ver- wandelt. Es dient in der Färberei, zur Darstellung des Ber- linerblaus und anderer Farben. Seine Auflösung fällt viele Metallsalze, oft mit ausgezeichneter Farbe. Wie schon ange- führt, giebt es mit Eisenoxydulsalzen einen hellblauen, mit Eisenoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau).

Wasserstoffeisencyanür, $\left\{ \begin{smallmatrix} 4\text{HCy} \\ \text{FeCy}^3 \end{smallmatrix} \right.$, scheidet sich aus der Auflösung von Kaliumeisencyanür durch Chlorwasser- stoffsäure und Aether in weissen Blättchen ab, welche leicht löslich sind, sauer reagiren, mit den Basen Doppelcyanüre bilden, aber an der Luft blau werden; bei vorsichtigem Er- hitzen zerlegt es sich in Cyanwasserstoffsäure und Eisencya- nür; dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen der Auflösung ein.

Kaliumeisencyanid, $\left\{ \begin{smallmatrix} 6\text{KCy} \\ \text{FeCy}^6 \end{smallmatrix} \right.$, entsteht, wenn man in eine Auflösung des Kaliumeisencyanürs so lange Chlor lei- tet, bis sie eine Eisenoxydlösung nicht mehr blau fällt. Viel bequemer ist die Anwendung von Brom. Auch Ozon und sauerstoffreiche Oxyde vermitteln seine Bildung.



*) Ein ähnlicher Körper ist der hellblaue Niederschlag, welchen das Salz in Eisenoxydulsalzen erzeugt.

Es krystallisirt aus der braungelben Auflösung in schönen rothen zwei- und eingliedrigen Krystallen (deshalb auch rothes Blutlaugensalz im Gegensatz zum gelben). Mit Eisenoxydsalzen giebt es einen dunkelblauen Niederschlag (Turnbull's Blau), mit Eisenoxydsalzen keine Fällung. Auch mit vielen anderen Metallsalzen bringt es farbige Niederschläge hervor. Schwefelwasserstoff und andere reducirend wirkende Körper verwandeln es, namentlich bei Gegenwart von Alkali, in Kaliumeisencyanür, weshalb solche Mischungen sehr kräftig oxydirend auf viele Körper wirken.

Die entsprechende Wasserstoffverbindung ist hellbraun.

Die Kaliumdoppelcyanide von Chrom, Mangan, Kobalt (Iridium und Rhodium) haben die Form und Zusammensetzung des Kaliumeisencyanids.

Nitroprussidverbindungen. Durch Behandlung von Kaliumeisencyanür mit Salpetersäure in der Wärme, Entfernung des salpetersauren Kalis durch Krystallisiren, und Sättigen der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron erhält man

Nitroprussidnatrium, $\text{Na}^3\text{FeCy}^5\text{NO} + 2\text{aq}$ in schönen rothen zweigliedrigen Krystallen, welche mit Metallsalzen Niederschläge, mit den Schwefelalkalien intensiv rothe oder violette Färbungen geben.

Aus den Auflösungen der Doppelcyanüre von Eisen, Kobalt u. s. w. wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien nichts gefällt; andere werden langsam und unvollständig zersetzt, noch andere werden hingegen vollständig gefällt. Der Grund dieses Verhaltens ist der, dass sich die Schwefelmetalle von Eisen etc. in Cyankalium auflösen, wobei Cyaneisen (mit Cyankalium sich verbindend) und Schwefelkalium entstehen.

Chlorcyan.

Es giebt drei isomere (polymere) Verbindungen von Cyan und Chlor, eine gasförmige CyCl , eine flüssige Cy^3Cl^2 , und eine feste Cy^3Cl^3 .

Gasförmiges Chlorcyan entsteht aus Chlor und Cyan-

wasserstoffsäure oder Cyanquecksilber, besitzt einen starken Geruch, reizt die Augen zu Thränen, wird in der Kälte fest, schmilzt bei -15° und siedet schon bei -12° . Es löst sich in Wasser und noch viel mehr in Alkohol auf.

Flüssiges Chlorcyan bildet sich neben jenem in der Kälte, oder wenn man bei 0° Chlor in Cyanwasserstoffsäure leitet und die dabei entstehende flüssige Verbindung $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{HCy} \\ \text{Cy}^2\text{Cl}^2 \end{smallmatrix} \right.$ durch Quecksilberoxyd zersetzt. Stark riechende Flüssigkeit, unter 0° erstarrend, bei 15° ,₃ siedend, wenig löslich in Wasser.

Festes Chlorcyan erhält man durch die Einwirkung von Chlor auf wasserfreie Cyanwasserstoffsäure im Sonnenlicht; auch scheidet es sich aus dem flüssigen CyCl beim Aufbewahren in Krystallen ab. Schmilzt bei 140° und siedet bei 190° .

Mit einer Auflösung von Kaliumhydroxyd behandelt, giebt das Chlorcyan Chlorkalium, und das CyCl cyansaures Kali, das Cy^2Cl^2 aber cyanursaures Kali.

Cyansäure.

Cyan verhält sich gegen die Auflösungen starker Basen, z. B. Kali, analog dem Chlor, Brom und Jod; es entsteht ein Haloidsalz, Cyankalium, und ein Oxysalz, cyansaures Kali:

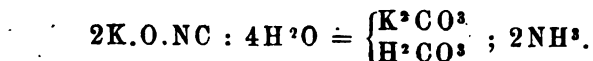


Allein das cyansaure Kali erleidet eine Zersetzung durch das Wasser, so dass es auf diese Art nicht darstellbar ist.

Cyansäure, HOCy , erhält man durch Erhitzen von trockener Cyanursäure, $\text{H}^2\text{O}^3\text{Cy}^3$, welche dabei 3 Mol. HOCy liefert. Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche sich nur in Kältemischungen erhält, weil sie bei Temperaturen über 0° sich mit Heftigkeit, selbst einer Art von Explosion, in einen festen isomeren Körper, Cyamelid, verwandelt.

Cyansaures Kali, KOCy . Schmilzt man Cyankalium mit Bleioxyd oder Mennige, so wird es unter Reduktion von Blei zu cyansaurem Kali. Es kann aus Alkohol krystallisirt

werden, schmilzt unzersetzt, wird durch reducirende Körper (Wasserstoff, Kohle, Eisen) zu Cyankalium, löst sich leicht in Wasser, wobei es aber Ammoniak und zweifachkohlensaures Kali bildet:



Cyansaures Ammoniak ist isomer mit Harnstoff. S. diesen.

Nach neueren Erfahrungen scheint eine Isocyansäure zu existiren. Ihr Kalisalz soll aus Jodcyan und Kalilauge erhalten werden.

Cyanursäure.

Die Cyanursäure verhält sich zur Cyansäure wie Cy^3Cl^3 zu CyCl , d. h. beide sind polymer, die Cyanursäure ist $\text{H}^3\text{O}^3\text{Cy}^3$.

Man erhält sie durch Erhitzen von Harnstoff, welcher in Cyanursäure und Ammoniak zerfällt, oder aus dem festen Cy^3Cl^3 durch Wasser. Sie bildet mit 2aq zwei- und eingliedrige Krystalle, schießt aber aus Säuren wasserfrei an. Sie ist in Wasser etwas schwerlöslich, wird von Säuren kaum zersetzt und liefert beim Erhitzen Cyansäure (S. 250).

Sie ist eine trihydrische Säure. Setzt man zu einer Auflösung von cyansaurem Kali Essigsäure, so fällt saures cyanursaures Kali, $\text{KH}^2\text{O}^3\text{Cy}^3$, krystallinisch nieder.

Schwefelcyanverbindungen.

Durch Schmelzen von wasserfreiem Kaliumeisencyanür mit kohlensaurem Kali und Schwefel, und Ausziehen mit heissem wässrigem Alkohol erhält man Schwefelcyankalium (Rhodankalium), KCyS , ein krystallisirendes Salz, welches leicht löslich ist und dabei eine sehr starke Temperaturerniedrigung bewirkt. Es dient als Reagens für Eisenoxysalze, mit welchen es eine intensiv rothe Flüssigkeit bildet.

Mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bildet es einen weissen Niederschlag = HgCy^3S^3 , welcher

beim Erhitzen sich stark aufbläht und eine gelbgraue wurmförmige Masse hinterlässt (Pharaoschlange).

Durch Zersetzung des Quecksilbersalzes mittelst Schwefelwasserstoffgas erhält man Schwefelcyanwasserstoffsäure oder Sulfocycansäure, HCyS , eine farblose, wie Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche bei $-12^{\circ},5$ erstarrt, sich aber rasch zersetzt. Auch die Auflösung in Wasser ist nicht beständig. Unter den Zersetzungsprodukten tritt neben Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff ein gelber Körper, Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, $\text{H}^2\text{Cy}^2\text{S}^2$, auf.

Wird diese letztere mit einer alkoholischen Kalilauge behandelt, so soll sich ein Schwefelcyankalium von der Zusammensetzung des gewöhnlichen, jedoch von anderen Eigenschaften bilden. Man hat es Isosulfocycankalium genannt. Seine Auflösung soll Eisenoxydsalze braun färben, Silbersalze gelb und Quecksilberchlorid weiss fallen. Die wässerige Lösung wird beim Verdampfen theilweise, das feste Salz durch Schmelzen gänzlich in das gewöhnliche Salz verwandelt.

S. weiterhin Schwefelcyanäthyl und Senföle.

Knallsäure. Fulminursäure.

An die Cyanverbindungen reihen sich zwei Säuren an, deren Salze durch explosive Eigenschaften sich auszeichnen.

Fügt man zu einer sauren Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure Alkohol, so erhitzt sich die Mischung, entwickelt Dämpfe von salpetrigsaurem Aethyl und lässt ein weisses krystallinisches Pulver, Knallquecksilber, fallen. Es ist in Wasser schwerlöslich, verpufft beim Erhitzen und detonirt durch einen Stoss oder Schlag mit Heftigkeit. Da es das Zündmaterial für Gewehre u. s. w. ausmacht, so wird es im Grossen dargestellt.

Auf gleiche Art wird ein Knallsilber erhalten.

Man bezeichnet diese Körper als knallsaure Salze. Die Quecksilberverbindung ist $\text{Hg}^2\text{C}^2\text{N}^2\text{O}^2 + \text{aq}$, allein das Quecksilber lässt sich nicht durch Wasserstoff ohne Zersetzung des Ganzen austauschen. Die Knallsäure ist daher unbekannt. Man nimmt aber an, dass der Körper $\text{H}^2\text{C}^2\text{N}^2\text{O}^2$ ein Cyan-

methyl (Acetonitril) sei, in welchem 1 At. H durch NO^2 ersetzt ist, also Nitrocyanmethyl oder Nitroacetonitril:

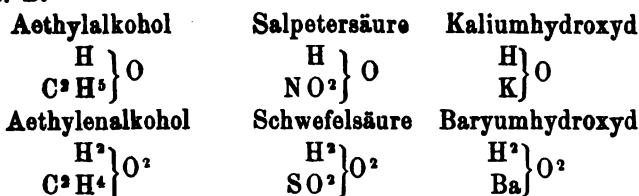


Kocht man Knallquecksilber mit der Auflösung von Chlorammonium, so scheidet sich ein gelbes Quecksilberammoniumoxychlorid ab, und es entsteht fulminursaures Ammoniak, aus dem man das Bleisalz und aus diesem mittelst Schwefelwasserstoff die Fulminursäure darstellt. Dieselbe ist in Wasser löslich, krystallisirbar, mit der Cyansäure isomer, jedoch monohydrisch; ihr Kalisalz z. B. ist $\text{KH}^2\text{O}^2\text{C}^3\text{N}^2$. Dieses und die übrigen Salze krystallisiren sehr gut, und verpuffen beim Erhitzen, gleich der Säure selbst. Die Fulminursäure ist gleichsam eine Verbindung von Cyansäure und Knallsäure.

II. Gruppe der Alkohole und Säuren.

Der bei der Gährung von Zucker entstehende Aethyl-Alkohol hat seinen Namen einer grossen und wichtigen Reihe von Körpern gegeben, welche man nach Art der mono- oder polyhydrischen Basen oder Säuren constituirt betrachtet.

Z. B.

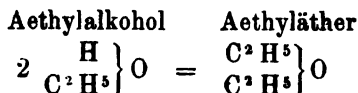


Die Kohlenwasserstoffe, C^2H^5 = Aethyl, C^2H^4 = Aethylen heissen Alkoholradikale.

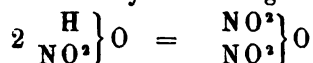
Die monohydrischen Alkohole enthalten ein einwerthiges Radikal, die dihydrischen ein zweiwerthiges; wir werden auch Beispiele von tri- und tetrahydrischen Alkoholen kennen lernen.

Tritt aus einem Alkohol der Wasserstoff als Wasser aus,

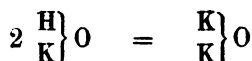
so entsteht ein Anhydrid. Diese Anhydride heissen Aether. Wie bei monohydrischen Basen oder Säuren, sind auch bei den monohydrischen Alkoholen zwei Mol. für diesen Fall nöthig:



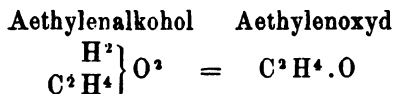
ganz entsprechend den Anhydridbildungen:



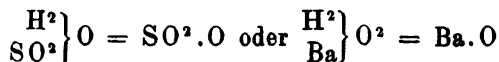
oder



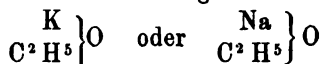
Ferner



entsprechend

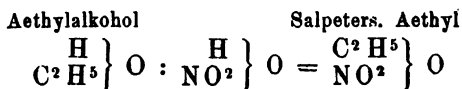


Der Wasserstoff der Alkohole ist ersetzbar durch Kalium oder Natrium. Solche Verbindungen



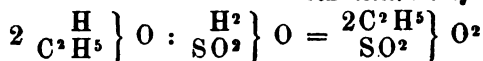
nennt man Alkoholate. Hiernach verhalten sich die Alkohole ähnlich den Säuren; ihr Radikal verhält sich gegen Kalium oder Natrium elektronegativ, allein die Alkoholate besitzen nicht die Eigenschaften von Salzen.

Der Wasserstoff der Alkohole ist aber viel leichter ersetzbar durch ein Säureradikal. Wird ein Alkohol mit einer Säure behandelt, so ist der Vorgang wie bei der Einwirkung einer Basis und einer Säure; es entsteht neben Wasser eine einem Salz entsprechende Verbindung, welche ein zusammengesetzter Aether heisst. Z. B.

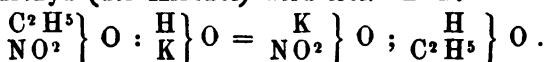


Oder

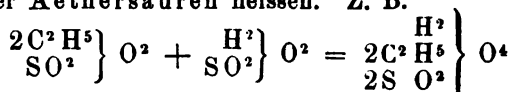
Schwefels. Aethyl



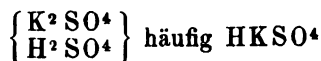
Hiernach würden sich die Alkohole wie Basen verhalten. Indessen reagiren sie nicht alkalisch; die neuen Verbindungen lassen sie nicht geradezu den Salzen vergleichen, allein gleich diesen werden sie durch starke Basen zersetzt, und das Hydroxyd (der Alkohol) wird frei. Z. B.



Gleich den normalen Salzen verbinden sich die zusammengesetzten Aether mit den Säuren selbst zu sauren Salzen, welche hier Aethersäuren heissen. Z. B.

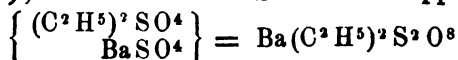


= Aethylschwefelsäure (zweifach schwefelsaures Aethyl). Und ebenso, wie man statt



schreibt, so auch hier $\text{H}(\text{C}^2 \text{H}^5)\text{SO}^4$.

Die Aethersäuren reagiren sauer und neutralisiren Basen (Carbonate); die entstehenden Salze sind Doppelsalze, z. B.



Aethylschwefels. Baryt

Diese Doppelsalze sind leicht löslich, auch wenn der eine Bestandtheil (z. B. hier BaSO^4) für sich dies nicht ist.

Die Alkoholradikale (Aetherradikale) sind Kohlenwasserstoffe, die der monohydrischen Alkohole sind, wie schon gesagt, einwerthig, die der dihydrischen zweierthig. Sie bilden zwei homologe Reihen:

Einwerthige $\text{C}^n \text{H}^{2n+1}$		Zweierthige $\text{C}^n \text{H}^{2n}$	
Z. B.			
CH^3	Methyl	CH^2	Methylen
$\text{C}^2 \text{H}^5$	Aethyl	$\text{C}^2 \text{H}^4$	Aethylen
$\text{C}^3 \text{H}^7$	Propyl	$\text{C}^3 \text{H}^6$	Propylen
$\text{C}^4 \text{H}^9$	Butyl	$\text{C}^4 \text{H}^8$	Butylen
$\text{C}^5 \text{H}^{11}$	Amyl	$\text{C}^5 \text{H}^{10}$	Amylen.

u. s. w.

Gleich den einwerthigen Elementen treten die einwerthigen Alkoholradikale nicht frei auf; bei ihrer Abscheidung erhält man polymere Körper von doppeltem Mol. G.; z. B.

C^2H^6 Dimethyl

C^4H^{10} Diäthyl

C^6H^{14} Dipropyl u. s. w.

Dagegen sind die zweiwerthigen für sich bekannt. Sie bilden sich bei der trocknen Destillation organischer Körper, oder auch aus monohydrischen Alkoholen durch wasserentziehende Körper, wie Schwefelsäure, Chlorzink (Vgl. Aethylen S. 113).

Dem Angeführten zufolge ist die allgemeine Zusammensetzung der mono- und dihydrischen Alkohole und ihrer Radikale folgende:

Monohydrische Alkohole $C^nH^{2n+2}O$

Einwerthige Alkoholradikale C^nH^{2n+1}

Dihydrische Alkohole $C^nH^{2n+2}O^2$

Zweiwerthige Alkoholradik. C^nH^{2n}

Wird einem Alkohol der Sauerstoff entzogen, oder trifft sein Radikal mit Wasserstoff zusammen, so entsteht ein gesättigter Kohlenwasserstoff



Ein einwerthiges Radikal nimmt 1 At., ein zweiwerthiges 2 At. Wasserstoff auf. Z. B.

$CH^3.H$ oder $CH^2.H^2 = CH^4$ (Sumpfgas)

$C^2H^5.H$ „ $C^2H^4.H^2 = C^2H^6$

$C^3H^7.H$ „ $C^3H^6.H^2 = C^3H^8$

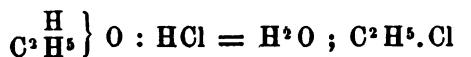
$C^4H^9.H$ „ $C^4H^8.H^2 = C^4H^{10}$

$C^5H^{11}.H$ „ $C^5H^{10}.H^2 = C^5H^{12}$

Diese Körper, welche man häufig als Methylwasserstoff, Aethylwasserstoff etc. bezeichnet, bilden sich bei der trocknen Destillation vieler Körper, namentlich der Steinkohlen; sie finden sich im Steinöl, und lassen sich auch durch Erhitzen von Salzen derjenigen Säuren erhalten, welche ihrem Kohlenstoffgehalt nach der nächst höheren Reihe angehören. So erhält man CH^4 aus essigsauren, C^2H^6 aus propionsauren, C^3H^8 aus buttersauren, C^4H^{10} aus valeriansauren Salzen.

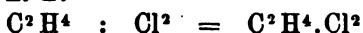
Die Alkohole (Aether, Kohlenwasserstoffe) werden durch Chlor (Brom) oder Chlorwasserstoff in zahlreiche Substitutionsprodukte verwandelt. Ein monohydrischer Alkohol

liefert mit Chlorwasserstoff Wasser und ein Chlorid seines Radikals; er verhält sich also auch in diesem Fall wie eine monohydrische Basis.



Aethylchlorid.

Die den dihydrischen Alkoholen entsprechenden Dichloride lassen sich oft aus den Radikalen C^nH^{2n} und Chlor direkt erhalten. Z. B.



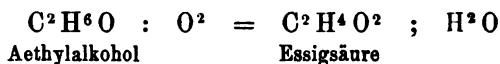
Aethylen

Aethylenchlorid*)

Durch weitere Einwirkung von Chlor entstehen in der Regel chlorreichere, wasserstoffärmere Derivate (S. 237).

Die Oxydation der Alkohole erfolgt entweder so, dass ihnen nur Wasserstoff entzogen wird, oder dass gleichzeitig auch Sauerstoff hinzutritt. Dies hängt von der Menge des Sauerstoffs ab. Im ersten Fall entstehen Aldehyde, im letzten Fall Säuren.

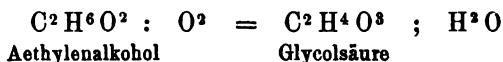
Diese Säuren, welche aus der Oxydation der Alkohole hervorgehen, sind von grosser Wichtigkeit. Bei ihrer Bildung wirkt 1 Mol. = 2 At. Sauerstoff; dadurch werden aus dem Alkohol 2 At. Wasserstoff in Form von Wasser abgeschieden, und 1 At. Sauerstoff tritt hinzu. Die Säure enthält aber ebenso viel At. Kohlenstoff wie der Alkohol selbst. So z. B.



Aethylalkohol

Essigsäure

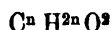
Oder



Aethylenalkohol

Glycolsäure

Die Säuren der monohydrischen Alkohole bilden demnach die Reihe



(Reihe der Fettsäuren sehr unpassend genannt). Sie sind monohydrisch, enthalten daher ein einwerthiges sauerstoffhaltiges Radikal, welches selbst wieder aus engeren Atomgruppen besteht. Z. B.

*) Oel des ölbildenden Gases (S. 114).

Essigsäure $C^2H^4O^2 = H.O.C^2H^3O$ oder $C^2\overset{H}{H^3}O \} O$

Die Säuren der dihydrischen Alkohole dagegen sind
 $C^nH^{2n}O^3$

Sie enthalten ein ähnliches, jedoch zweiwerthiges Radikal,
 also 2 At. Wasserstoff ausserhalb desselben. Z. B.

Glycolsäure $C^2H^4O^3 = H^2.O^2.C^2H^2O = C^2\overset{H^2}{H^2}O \} O^2$

Allein auch sie sind monohydrisch, insofern nur die Hälfte
 jenes Wasserstoffs durch elektropositive Radikale ersetzt wird
 (S. Glycolsäure und Milchsäure).

Die dihydrischen Alkohole liefern bei kräftiger Oxydation,
 indem 2 Mol. = 4 At. Sauerstoff wirken, oder indem die zu-
 erst entstandenen Säuren weiter oxydirt werden, eine zweite
 Reihe von Säuren. Z. B.

$C^2H^6O^2 : 4O = C^2H^2O^4 ; 2H^2O$

Aethylenalkohol Oxalsäure.

Oder

$C^2H^4O^3 : 2O = C^2H^2O^4 ; H^2O$

Glycolsäure Oxalsäure

Die Säuren dieser Art sind dihydrisch.

Mitunter ist auch eine Zwischenstufe bekannt, zu deren
 Bildung 3 At. Sauerstoff auf den Alkohol oder 1 At. auf die
 erste Säure einwirken, so dass dem letzteren nur 2 At. Was-
 serstoff entzogen werden. So z. B. in der Propylenreihe

Propylenalkohol $C^3H^6O^2$

Milchsäure $C^3H^6O^3$

Brenytraubensäure $C^3H^4O^3$

Malonsäure $C^3H^4O^4$

Erfolgt die Oxydation eines Alkohols nur unvollkommen,
 nur durch 1 At. Sauerstoff, so treten 2 At. Wasserstoff als
 Wasser aus, und das Produkt, welches ebenso viel Kohlen-
 stoff und Wasserstoff wie der Alkohol enthält, heisst ein Al-
 dehyd.

$C^2H^6O : O = C^2H^4O ; H^2O$

Aethylalkohol Aethylaldehyd.

Die Aldehyde oxydiren sich mit Leichtigkeit zu den be-
 treffenden Säuren, reduciren Silbersalze und verbinden sich
 meistens mit den zweifach schwefligsauren Alkalien. Mit
 Wasserstoff im Entstehungsmoment bilden sie wieder Alkohole.

Die Schwefelverbindungen der Alkohölradikale entsprechen ganz denen der Elemente. Tritt in einen Alkohöl an Stelle des Sauerstoffs Schwefel, so entsteht ein Mercaptan.



Aethylalkohol

Aethylmercaptan.

Ein Mercaptan ist also ein Hydrosulfür, gleichwie H.S.K.

Die Schwefelverbindungen der Radikale selbst sind analog denen von ein- und zweiwerthigen Elementen



Schwefeläthyl



Schwefeläthylen.

Die Isomerie spielt bei den hierhergehörigen Verbindungen eine wichtige Rolle. Schon beim Propylalkohol (mit 3 At. C) finden sich Isomere, und die Zahl derselben nimmt zu mit der der Kohlenstoffatome. In Beziehung hierauf unterscheidet man zunächst die Alkohole selbst als primäre, sekundäre und tertiäre. Die Bildung eines Aldehyds und einer Säure bei der Oxydation ist das Kennzeichen eines primären Alkohols; in dem Mol. der drei Verbindungen ist die Zahl der Kohlenstoffatome dieselbe.

Diejenigen Isomeren, welche man sekundäre Alkohole nennt, liefern anstatt des Aldehyds ein Keton, d. h. einen Körper von gleichem Kohlenstoffgehalt, welcher im Aceton der Aethylreihe sein Muster hat, und sodann eine kohlenstoffärmere Säure.

So giebt es zwei Körper C^3H^8O , d. h. Propylalkohol. Der eine giebt bei der Oxydation zuerst Propylaldehyd C^3H^6O und dann Propionsäure $C^3H^6O^2$; dies ist der primäre Propylalkohol. Der andere, der sekundäre, auch Isopropylalkohol, liefert bei der Oxydation zwar auch die Verbindung C^3H^6O , die aber nicht Propylaldehyd, sondern das ihm isomere Aceton ist.

Die Ketone bilden sich auch bei der trocknen Destillation von Salzen der den Alkoholen entsprechenden Säuren. Gleich den Aldehyden nehmen sie Wasserstoff im Entstehungsmoment auf und bilden wieder Alkohole.

Tertiäre Alkohole heissen diejenigen Isomeren, welche

bei der Oxydation sich lediglich in kohlenstoffärmere Säuren verwandeln; sie zersetzen sich leicht in die Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} und in Wasser.

Jede dieser drei Arten kann wieder ihre Isomeren haben, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften und gewisse Reaktionen unterscheiden.

A. Monohydrische Alkohole und Säuren.

Die Alkohole dieser Reihe enthalten einwerthige Radikale. Der allgemeine Ausdruck ist für die

Radikale C^nH^{2n+1}

Alkohole $C^nH^{2n+2}O = \left. \begin{array}{c} H \\ C^nH^{2n+1} \end{array} \right\} O$

Säuren $C^nH^{2n}O^2 = \left. \begin{array}{c} H \\ C^nH^{2n-1} \end{array} \right\} O.$

Methyl. CH^3 .

Methylalkohol (Holzgeist), $CH^4O = \left. \begin{array}{c} H \\ CH^3 \end{array} \right\} O$, bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und findet sich in dem wässerigen Destillat (Holzessig) neben Essigsäure, und wird aus demselben durch Sättigen mit Kalk, fraktionirte Destillation und weitere Reinigung gewonnen. Farblose Flüssigkeit von alkoholartigem Geruch und Geschmack; V. G. = 0,814 bei 0°; siedet bei 60—66°, löst sich in Wasser und brennt mit nichtleuchtender Flamme. Er verbindet sich mit Baryt, mit Chlorcalcium u. s. w. zu krystallisirten Körpern. Durch Oxydation liefert er Ameisensäure, CH^2O^2 .

Methyläther, $(CH^3)^2O$, entsteht durch Destillation von Holzgeist mit Schwefelsäure, ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wird in einer Kältemischung flüssig und löst sich in Wasser (37 Vol. in 1 Vol. Wasser) auf.

Methyl, CH^3 . Zersetzt man eine Auflösung von essigsaurem Kali durch den elektrischen Strom, oder erhitzt man Jodmethyl mit Zink auf 150°, so wird ein farbloses und geruchloses, mit nichtleuchtender Flamme brennendes, in Wasser wenig lösliches Gas frei. Dieser ziemlich indifferente

Körper ist aber nicht das Radikal Methyl CH^3 selbst, sondern Dimethyl, C^2H^6 , denn sein Gas-V. G. ist 15.

Methylwasserstoff, $\text{CH}^4 = \text{H} \cdot \text{CH}^3$, ist das Sumpfgas (S. 112). Es wird durch Zersetzung von Zinkmethyl durch Wasser rein erhalten. Häufig stellt man es durch Erhitzen eines essigsauren Salzes mit einer starken Basis, z. B. von essigsaurem Natron mit Natriumhydroxyd und Kalk dar,

$$\text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^2 : \text{HNaO} = \text{Na}^2\text{CO}^3 ; \text{CH}^4.$$

Essigs. Natron.

In der Glühhitze entsteht es aus kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen z. B. Aethylen, unter Abscheidung von Kohle (S. 114).

. Verbindungen des Methyls mit ein- und zweiwerthigen elektropositiven Elementen (Metallen). — Aus Zinkmethyl und Natrium entsteht Natriummethyl, $\text{Na} \cdot \text{CH}^3$. Aus Jodmethyl und Zink bildet sich Zinkmethyl, $\text{Zn}(\text{CH}^3)^2$, eine farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit. Giebt mit Wasser Sumpfgas (S. oben) und Zinkhydroxyd. Auch ein Quecksilbermethyl, eine sehr giftige Verbindung, und andere ähnliche sind bekannt.

Methylchlorid, $\text{CH}^3 \cdot \text{Cl}$, durch Erhitzen von Holzgeist mit Chlornatrium und Schwefelsäure. Entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas. Ein farbloses, ätherartig riechendes, in starker Kälte condensirbares Gas.

Methyljodid, $\text{CH}^3 \cdot \text{J}$, wird aus Jod, Phosphor und Holzgeist dargestellt. Farblose Flüssigkeit, V. G. 2,2, siedet bei 43° .

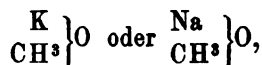
Methylcyanid, $\text{CH}^3 \cdot \text{CN}$. Erhitzt man Cyankalium mit methylschwefelsaurem Kali oder mit Methyljodid, so erhält man es als eine bei 77° siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, welche von Säuren kaum angegriffen wird und mit Alkalien Essigsäure und Ammoniak liefert. In der That ist es identisch mit dem aus Acetamid entstehenden Acetonitril. (S. Ammoniakderivate, Nitrile).

Wird aber Cyansilber mit Methyljodid, oder Chloroform mit Methylamin behandelt, so entsteht ein isomerer Körper, Isocyanmethyl, welcher bei 59° siedet, in Wasser unlöslich ist, von Alkalien kaum angegriffen wird, hingegen mit Säuren Methylamin und Ameisensäure liefert. (Vgl. Aethylcyanid).

Schwefelsaures Methyl, $\left. \begin{smallmatrix} 2\text{CH}^3 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2$, durch Destillation von Holzgeist mit 8 bis 10 Th. Schwefelsäure. Flüssig, knoblauchartig riechend, V. G. 1,32, Siedepunkt 188°.

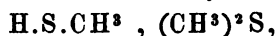
Methylschwefelsäure, $\left. \begin{smallmatrix} \text{H}, \text{CH}^3 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2$, bildet sich beim Vermischen von Holzgeist mit Schwefelsäure. Man sättigt mit kohlensaurem Baryt und zerlegt das Barytsalz durch verdünnte Schwefeläure. Die Salze wie die Säure selbst sind krystallisirbar, jedoch zerfliesslich.

Methylate von Kalium und Natrium. Beide Elemente zersetzen den Methylalkohol unter Entwicklung von Wasserstoff und es entstehen



festе krystallisirende Verbindungen, welche durch Wasser leicht in Hydroxyde und Holzgeist zersetzt werden.

Schwefelverbindungen. Der Methylreihe gehört ein Methylmercaptan und ein Methylsulfid an,



jenes dem Kaliumhydrosulfür, dieses dem Schwefelkalium entsprechend. Ihre Bildung und Eigenschaften sind analog den gleichen Aethylverbindungen. (S. diese.)

Chlor-Substitutionsprodukte. — Durch Einwirken des Chlors auf Methylwasserstoff (Sumpfgas) lässt sich der Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzen (S. 113). CH^3Cl ist Methylchlorid (S. 261); CH^2Cl^2 ist noch nicht sicher bekannt; CHCl^3 heisst Chloroform und bildet sich ausserdem durch Destillation einer Chlorkalklösung mit Alkohol (oder Holzgeist oder Aceton). Flüssig, von ätherartigem Geruch; V. G. 1,525, Siedepunkt 62°. Löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, ist selbst ein Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod (mit schön rother Farbe), Fette, Harze. Sein Dampf wirkt betäubend, weshalb er zur Erzeugung einer Narcose bei chirurgischen Operationen benutzt wird. Das Chloroform brennt schwer mit grüngeränderter Flamme; es hat auf Kalium keine Wirkung. Durch Erhitzen mit einer alkoholischen Auflösung von Kaliumhydroxyd (oder mit einer

wässerigen in verschlossenen Röhren) bildet es ameisensaures Kali und Chlorkalium



Ameisens. Kali.

Das Endprodukt der Wirkung von Chlor auf Sumpfgas oder auf Methylchlorid ist Kohlenstofftetrachlorid, CCl^4 , eine ätherartig riechende Flüssigkeit, bei 77° siedend. Dampfförmig durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt die Verbindung in CCl^3 (oder C^2Cl^6), CCl^2 (oder C^2Cl^4) und freies Chlor.

Arsenmethylverbindungen. Aus der Verbindung von Arsen und Methyl gehen zusammengesetzte Radikale hervor, das zweiwerthige Arsenmethyl $\text{As}.\text{CH}^3$, und das einwerthige Arsendimethyl (Kakodyl) $\text{As}(\text{CH}^3)^2$.

Destillirt man ein Gemenge von essigsaurem Kali und arseniger Säure, so entsteht eine widerlich riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit (Alkarsin), ein Gemenge von Kakodyl und Oxydationsprodukten desselben. Durch Behandlung derselben mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich Kakodylchlorid, $\text{As}(\text{CH}^3)^2\text{Cl}$. Wird dies mit Zink erhitzt, so scheidet sich eine bei -6° erstarrende, bei 170° siedende Flüssigkeit von heftigem Geruch aus, welche an der Luft dampft und sich entflammt. Sie ist das Kakodyl, als einwerthiges Radikal im freien Zustande $\text{As}^2(\text{CH}^3)^4$.

Bei langsamer Oxydation bildet es ein Kakodyloxyd, $\text{As}^2(\text{CH}^3)^4.\text{O}$, eine bei 150° siedende Flüssigkeit, und Kakodylsäure, $\text{H}.\text{As}^2(\text{CH}^3)^4\text{O}^2$, einen geruchlosen krystallisirenden Körper.

Der Methylalkohol oder Holzgeist verwandelt sich durch Oxydation in die entsprechende Säure, die Ameisensäure.

Ameisensäure, H^2CO^2 . — Die Oxydation geschieht durch Platinschwarz, durch Chromsäure, oder durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Im letzteren Falle können auch andere Substanzen, z. B. Stärke, Zucker, Weinsäure benutzt werden. Auch durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure wird sie dargestellt. Bringt man Kalium in feuchte Kohlen- säure, oder erhitzt man Kaliumhydroxyd in Kohlenoxyd, so

entsteht ameisensaures Kali. Ihre Bildung aus Chloroform s. S. 263.

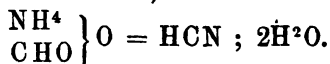
Sie findet sich in den Ameisen, Fichtennadeln und Brennesseln.

Die reine Ameisensäure erhält man durch Zersetzung des trocknen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff.

Sie bildet eine stechend sauer riechende und Blasen ziehende Flüssigkeit vom V. G. 1,23, welche unter 0° erstarrt und bei 100° siedet. Sie ist monohydrisch, also $H \cdot CHO^2 = H \cdot O \cdot CHO$, enthält also ein einwerthiges Radikal $CHO =$ Formyl.

Die ameisensauren Salze sind löslich und krystallisiren grossentheils sehr gut; das Bleisalz ist etwas schwer löslich. Sie reduciren Silber- und Quecksilbersalze unter Bildung von Kohlensäure. Sie werden, gleich der Säure selbst, durch Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser zersetzt.

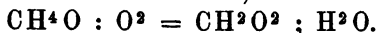
Ameisensaures Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure und Wasser,



Umgekehrt wird Cyanwasserstoffsäure durch Chlorwasserstoffsäure ebensowohl wie durch Kalilauge in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt.

Ameisensaures Methyl, $\left. \begin{array}{l} CH^3 \\ CHO \end{array} \right\} O$, aus schwefelsaurem Methyl und ameisensaurem Natron, ist eine bei 36° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Die Ameisensäure entsteht aus dem Methylalkohol durch die Wirkung von 1 Mol. Sauerstoff,



Das Aldehyd der Ameisensäure, Formylaldehyd, CH^2O , bildet sich, wenn die Dämpfe von Methylalkohol und Luft auf eine glühende Platinspirale treffen. Es ist aber nur gasförmig bekannt, denn es verdichtet sich beim Abkühlen zu $C^2H^6O^3$ (Dioxymethylen, isomer mit Milchsäure).

Aethyl. C^2H^5 .

Die Aethylreihe ist die wichtigste und am meisten unter-

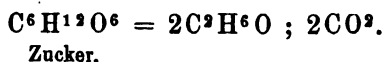
suchte. Wir werden den Aethylalkohol schlechthin Alkohol, den Aethyläther Aether nennen.

Aethylalkohol (Alkohol, Weingeist), $C^2H^6O = \begin{matrix} H \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix} \} O$, eine der wichtigsten organischen Verbindungen, in wissenschaftlicher wie in technischer Hinsicht.

Der Alkohol entsteht neben Kohlensäure aus Zucker durch Gährung. Zuckerhaltige Pflanzensäfte enthalten ein Ferment, oder wenigstens einen Körper, welcher durch den Sauerstoff der Luft zu einem Ferment wird. So der Saft der Weintrauben, welcher durch Gährung den Wein liefert. Einer Zuckerlösung an sich muss ein Ferment zugesetzt werden, welches in diesem Fall die Hefe (Bierhefe) ist, ein aus mikroskopischen Zellen gebildeter Organismus, welcher eine stickstoffhaltige Substanz enthält, und bei der Gährung sich fortwährend umbildet und vermehrt. Eine genügende Erklärung des Gährungsprozesses fehlt noch.

Nur der Traubenzucker ist direkt der Gährung fähig, allein der Rohrzucker wird bei derselben in Traubenzucker umgewandelt, wie das optische Verhalten der Lösung zeigt.

Im Allgemeinen bewirkt die Gährung (Wein- oder Alkoholgährung) ein Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure:



Nur in sehr kleiner Menge bilden sich daneben Glycerin, Bernsteinsäure u. s. w.

Damit jedoch die Gährung eintrete und in diesem Sinne verlaufe, sind gewisse Bedingungen erforderlich: eine verdünnte Zuckerlösung, eine Temperatur zwischen 5 und 25°, und, wie es scheint, auch gewisse stickstoffhaltige Körper und unorganische Salze.

Wenn die Körner von Gerste oder Weizen durch den Prozess des Keimens in Malz verändert werden, so verwandelt sich ihre Stärke in Gummi und Traubenzucker. Ein mit heissem Wasser bereiteter Malzauszug (Würze oder Maische) liefert, nach dem Kochen mit Hopfen durch Zusatz von Hefe in Gährung gesetzt, das Bier, dessen Gehalt an Alkohol,

Zucker, Gummi, Hopfenbitter und Kohlensäure bei seiner Verwendung in Betracht kommen.

Wird die Würze oder Maische durch Hefe in Gährung gebracht, und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht der Alkohol mit einem Theil des Wassers über. Dies ist der Branntwein. Der in den Getreidekörnern beim Keimen wirksame Stoff, welcher die Stärke in Zucker verwandelt, fehlt den Kartoffeln, weshalb diese einen Zusatz von Malz erfordern, um eine gährungsfähige Maische zu liefern. Durch passende Vorrichtungen gelingt es, einen stärkeren und reineren Branntwein bei der Destillation zu erhalten.

Der rohe Branntwein enthält eine gewisse Menge anderer Alkohole von höherem Kohlenstoffgehalt, namentlich Amylalkohol, welche sich bei der Gährung gleichfalls bilden, und als Fuselöl bezeichnet werden. Sie haben einen unangenehmen Geruch und Geschmack, und werden durch Holzkohle entfernt*).

Dass man aus Wein und Bier durch Destillation Alkohol gewinnen könne, ist einleuchtend. Daher sein Name Weingeist (Spiritus vini). Im Bier sind 2—5, im Wein 5—12, im Branntwein etwa 40 p. C. Alkohol enthalten.

Durch wiederholte Destillation (Rectification) des Branntweins oder wässerigen Alkohols erhält man höchstens einen 90prozentigen ($\frac{1}{10}$ Wasser enthaltend). Wird dieser mit Vorsicht über geglühtem Chlorcalcium destillirt, so geht wasserfreier (absoluter) Alkohol über.

Der Alkohol ist dünnflüssig, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Seine berauschende Wirkung ist bekannt. Sein V. G. ist bei $0^{\circ} = 0,815$, bei $15^{\circ} 0,798$ (nach anderen Angaben $0,809$ resp. $0,794$). Er wird in niederen Temperaturen nicht fest, siedet bei $78^{\circ},5$. Sein Gas-V. G. ist 23. Er brennt mit nichtleuchtender Flamme.

Er zieht Wasser an, mischt sich mit demselben in jedem Verhältniss, wobei Wärme frei wird und eine Volumverminderung stattfindet, welche am stärksten ist, wenn 52,3 Vol. Alkohol und 47,7 Vol. Wasser gemischt werden, wobei 96,35

*) In dem sogenannten Vorlauf ist Aldehyd und Acetal enthalten.

Vol. entstehen. Jenes Verhältniss ist nahezu das von 1 Mol. Alkohol und 3 Mol. Wasser.

Um den Gehalt des wässerigen Alkohols und somit seinen Werth zu bestimmen, dienen Aräometer (Alkoholometer), welche auf Grund besonderer Versuche über die V. G. bestimmter Mischungen von Alkohol und Wasser den Alkoholgehalt in Volumprozenten (da er im Handel gemessen wird) ergeben. Andere Methoden gründen sich auf den Siedepunkt oder die Spannung der Dämpfe.

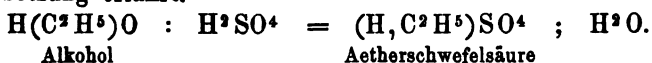
Der Alkohol ist ein Lösungsmittel für mancherlei Körper, z. B. Jod, Kaliumhydroxyd, gewisse Salze, ätherische Oele, Harze, Farbstoffe, Alkaloide etc. Er löst ferner fast alle ihm ähnlichen flüssigen organischen Verbindungen auf.

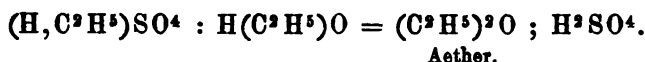
Aethyläther, $C^4H^{10}O = (C^2H^5)^2O$, gewöhnlich schlechthin Aether (früher Schwefeläther, weil mit Hülfe der Schwefelsäure erhalten) genannt. Er wird aus einer Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und soviel Wasser dargestellt, dass das Gemisch bei 140° siedet, bei welcher Temperatur alsdann Aether und Wasser destilliren. Lässt man dann soviel Alkohol nachfliessen, als Flüssigkeit übergeht, so lassen sich grössere Mengen Aether durch eine und dieselbe Menge Schwefelsäure darstellen.

Das Endresultat des Prozesses wird durch die Gleichung

$$2C^2H^5O = C^4H^{10}O + H^2O$$
ausgedrückt, d. h. der Alkohol zersetzt sich in Aether und Wasser, während ein Ueberschuss von Schwefelsäure ihn in Aethylen und Wasser verwandelt (S. 113).

Allein der innere Vorgang ist nicht so einfach; die Schwefelsäure wirkt nicht direkt wasserbildend und wasserentziehend, insofern das Wasser mit dem Aether übergeht. In der Mischung aus Alkohol und Schwefelsäure hat sich Aetherschwefelsäure gebildet; diese zersetzt sich beim Sieden mit dem Alkohol zu Aether und Wasser, und da, wo der nachfliessende Alkohol in die Mischung gelangt, erfolgt eine stetige Bildung jener Säure, welche dann durch das Sieden dauernd dieselbe Zersetzung erfährt.

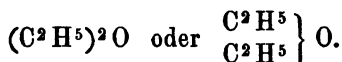




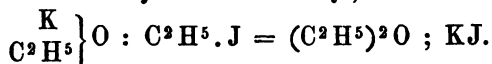
Der rohe Aether wird durch Kalkmilch von Alkohol und Säure, dann durch Rectification über Chlorcalcium vom Wasser befreit.

Dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. V. G. = 0,736 bei 0°, oder 0,715 bei 20°. Er ist sehr flüchtig, denn er siedet bei 35°, selbst in hohen Kältegraden wird er nicht fest. Sein Gas-V. G. ist 37. Er löst sich in 9 Th. Wasser auf, und 36 Th. Aether lösen umgekehrt 1 Th. Wasser auf. In Alkohol löst er sich in jedem Verhältniss. Er ist sehr brennbar und brennt mit etwas leuchtender Flamme. Bei seiner Flüchtigkeit entzündet sich sein Dampf bei Berührung mit einem brennenden Körper, und Aetherdämpfe und Luft geben ein Knallgas. Sein Dampf wirkt eingeathmet ähnlich dem Chloroform.

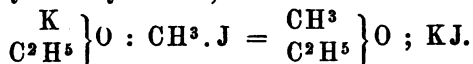
Der Aether ist das Oxyd des einwerthigen Radikals Aethyl, also



Eine theoretisch interessante Bildungsweise des Aethers ist die aus Kaliumäthylat und Jodäthyl,



Wendet man statt des Jodäthyls Jodmethyl an, so erhält man Aethylmethylläther,



Statt Methyl kann auch ein anderes einwerthiges Aetherradikal eintreten. Diese Verbindungen, welche keine Gemische sind, beweisen, dass 1 Mol. Aether 2 At. Aethyl enthält, während im Alkohol nur 1 At. Radikal enthalten ist, gerade so wie sich die Quantitäten des Kaliums in den Mol. von Kali K^2O und Kaliumhydroxyd HKO verhalten.

Aethyl. — Durch Erhitzen von Jodäthyl mit Zink auf 150° oder aus Jodäthyl und Quecksilber im Sonnenlicht bildet sich ein gasförmiger Körper von ätherartigem Geruch, bei 3° unter einem Druck von 2,5 Atmosphären flüssig, in Wasser wenig löslich. Sein Gas-V. G. ist = 29, sein Mol. also =

C^4H^{10} ; es ist also nicht das Radikal Aethyl selbst, sondern Diäthyl, zeigt auch keine direkte Verbindungsfähigkeit gegen andere Körper. Er ist identisch mit dem normalen Butylwasserstoff.

Aethylwasserstoff, $C^2H^6 = H.C^2H^5$, entsteht aus Zinkäthyl und Wasser, und ist ein permanentes geruchloses Gas, in Wasser wenig löslich, mit nichtleuchtender Flamme verbrennend. Es ist isomer oder identisch mit dem Dimethyl (S. 261).

Verbindungen von Aethyl mit elektropositiven ein- und zweiwerthigen Elementen. — Aus Zinkäthyl und Natrium entsteht eine Verbindung von jenem mit Natriumäthyl. Zinkäthyl, $Zn(C^2H^5)^2$, bildet sich aus Jodäthyl und Zink, und ist eine riechende, bei 118° siedende Flüssigkeit, deren V. G. 1,18, und die sich an der Luft unter Bildung von Zinkoxyd entzündet. Liefert mit Wasser Aethylwasserstoff.

Auch Verbindungen des Aethyls mit Magnesium, mit Blei und mit Quecksilber sind bekannt.

Verbindungen von Aethyl mit dreiwertigen Elementen. *) ●

Arsenäthyl. — Analog der Methylverbindung giebt es ein Arsendiäthyl, welches im freien Zustande $= As^2(C^2H^5)^4$ als eine stark riechende selbstentzündliche sich leicht oxydierende Flüssigkeit auftritt.

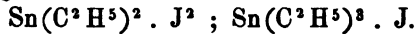
Aus borsaurem Aethyl und Zinkäthyl entsteht Boräthyl, $B(C^2H^5)^3$, leichtflüssig, V. G. 0,696, siedet bei 45° , und wird durch Sauerstoff in ein Oxyd $B(C^2H^5)^3.O^2$ verwandelt, eine Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Alkohol und borsau-rem Aethyl umsetzt.

Verbindungen von Aethyl mit vierwerthigen Elementen. — Hier sind insbesondere (die des Zinns zu erwähnen.

Wird eine Legirung von Zinn und Natrium mit Jodäthyl behandelt, so entstehen, je nach der Menge des Natriums, entweder die freien Radikale oder deren Jodverbindungen. Gewöhnlich unterscheidet man Zinndiäthyl, $Sn(C^2H^5)^2$,

*) Die Stickstoff- und Phosphorverbindungen s. Ammoniakderivate.

eine dicke Flüssigkeit, Zinntriäthyl, $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$, von ähnlicher Beschaffenheit, und Zinnteträthyl, $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$. Die Jodverbindungen der beiden ersten sind



Das erstere krystallisirt, das zweite ist flüssig.

Das Diäthyl ist also zweiwerthig, das Triäthyl einwerthig. Das Teträthyl verbindet sich nicht mit Jod, Brom oder Chlor.

Zinndiäthyloxyd, $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \cdot \text{O}$, ist ein weisses unlösliches Pulver; aus seiner salpetersauren Auflösung krystallisirt $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \text{N}^2 \text{O}^6$.

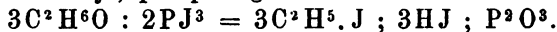
Zinntriäthyl oxyd, $(\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3)^2 \cdot \text{O}$, ist auch als krystallisirtes Hydroxyd $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ bekannt.

Das fast geruchlose Zinnteträthyl ist nicht entzündlich, siedet bei 181° , giebt weder Oxyd noch Salze und wird durch Jod unter Bildung von Jodäthyl in das Tri- oder Diäthyl (oder deren Jodverbindungen) verwandelt.

Siliciumäthyl, $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, bildet sich aus Chlorsilicium und Zinkäthyl bei 160° , und ist eine bei 152° siedende Flüssigkeit, deren Gas-V. G. = 72 ist. Es brennt mit leuchtender Flamme.

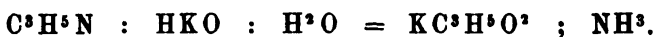
Aethylchlorid, $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{Cl}$, entsteht bei der Destillation von Alkohol mit Chlornatrium und Schwefelsäure, oder durch Erhitzen des mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Alkohols. Angenehm riechende Flüssigkeit, deren V. G. 0,874 (0,917 bei 8°), schon bei 12° siedend, also bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Brennt mit grünlicher Flamme und giebt mit einer alkoholischen Kalilösung Chlorkalium und Alkohol.

Aethyljodid, $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{J}$, wird aus einer Auflösung von Jod in Alkohol durch Zusatz von Phosphor und Destillation erhalten. Hierbei entsteht Jodphosphor, welcher mit dem Alkohol Jodäthyl, phosphorige und Jodwasserstoffsäure bildet.



Jodäthyl ist eine farblose, eigenthümlich riechende schwere Flüssigkeit; V. G. 1,94, in Wasser unlöslich, bei 72° siedend. Es dient zur Darstellung vieler Aetherverbindungen.

Aethylcyanid, $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CN}$, durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali, ist eine knoblauchartig riechende Flüssigkeit, deren V. G. 0,787, deren Sied. 97° ist. Giebt mit Kaliumhydroxyd Ammoniak und propionsaures Kali.

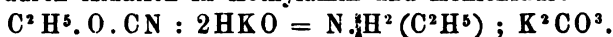


Propions. Kali.

Es heisst deshalb auch Propionnitril.

Wird aber statt Cyankalium Cyansilber zur Darstellung benutzt, so erhält man das bei 79° siedende Isocyanäthyl, welches mit Säuren Aethylamin und Ameisensäure liefert.

Cyansaures Aethyl, $\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CN} \end{matrix} \right\} \text{O}$, durch Erhitzen von cyansaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali, ist flüssig, hat einen durchdringenden Geruch, siedet bei 60° und zerlegt sich durch Alkalien in Aethylamin und Kohlensäure



Wird aber Chlorcyan mit Natriumäthylat zusammengebracht, so entsteht isocyansaures Aethyl:

$\text{CN.Cl} : \text{Na.O.C}^2\text{H}^5 = \text{NaCl} ; \text{C}^2\text{H}^5\text{.O.CN}$, welches mit Alkalien cyansaures Kali und Alkohol liefert.

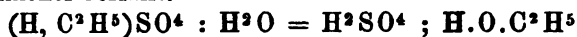
Schwefelcyanäthyl, $\text{C}^2\text{H}^5\text{.CNS}$. Durch Destillation von Schwefelcyanalkalium mit äthylschwefelsaurem Kali erhält man eine bei 146° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren V. G. bei 0° = 1,033 ist. Von Wasser wird sie in höherer T. langsam zersetzt; die Produkte sind Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Kohlensäure. Mit Wasserstoff (Zink und Säure) liefert sie Mercaptan und Cyanwasserstoff, daneben Schwefeläthyl, Ammoniak, Methylamin und Sumpfgas.

Isomer mit dieser Verbindung ist ein Körper, welcher sich bildet, wenn Aethylamin mit Schwefelkohlenstoff behandelt, und das Produkt (Diäthylsulfocarbonat) mit Phosphorsäureanhydrid destillirt wird. Das Produkt ist eine bei 134° siedende Flüssigkeit, deren V. G. im flüssigen und Gaszustande gleich dem des Sulfocyanäthyls ist. Allein sie hat einen durchdringenden, an Senföl erinnernden Geruch, zerfällt mit Wasser bei 200° in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und wird durch Wasserstoff in Sulfaldehyd, CH^2S , Aethylamin und Schwefelwasserstoff verwandelt.

Auf diese Art giebt es eine den Sulfocyanüren der Alkoholradikale isomere Reihe, welche man Aethylsenföl, Methylsenföl etc. genannt hat, weil das eigentliche Senföl (Allylsenföl) ihr angehört.

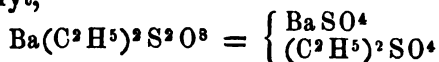
Schwefelsaures Aethyl, $(C^2H^5)_2SO^4$, entsteht durch Einleiten der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in abgekühlten Aether und ist eine dickflüssige in der Hitze sich zersetzende Flüssigkeit.

Aethylschwefelsäure (Aetherschwefelsäure, Schwefelweinsäure), $(H, C^2H^5)SO^4$, wird beim Mischen von Alkohol und Schwefelsäure gebildet (S. 267). Man sättigt die verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, und zerlegt die Auflösung des ätherschwefelsauren Baryts durch Schwefelsäure. Nach dem Concentriren im Vacuo stellt die Säure eine dicke saure Flüssigkeit dar, welche beim Erhitzen in Schwefelsäure und Alkohol zerfällt.



Ihre Funktion bei der Aetherbildung wurde oben angeführt (S. 267).

Mit Basen giebt sie lösliche Salze, z. B. äthylschwefelsauren Baryt,



Salpetersaures Aethyl, $C^2H^5.NO^3$, erhält man durch Destillation von Alkohol und Salpetersäure unter Zusatz von etwas Harnstoff. Angenehm riechende Flüssigkeit, V. G. 1,132, Sied. 86°.

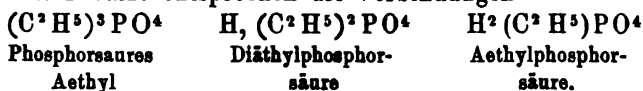
Ohne den Zusatz von Harnstoff geben beide Körper unter lebhafter Reaktion verschiedene Produkte, unter denen auch das sehr flüchtige schon bei 16° siedende salpetrigsaure Aethyl, $C^2H^5.NO^2$ sich befindet.

Kohlensaures Aethyl, $(C^2H^5)_2CO^3$ erhält man durch Einwirkung von Natrium auf oxalsaures Aethyl (S. Oxalsäure). Flüssig, von angenehmem Geruch, V. G. 0,975, Sied. 126°.

Kieselsaures Aethyl. — Durch die Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohol entstehen zwei Verbindungen, nämlich $(C^2H^5)_2SiO^3$, den normalen oder Bisilikaten entsprechend, und $(C^2H^5)_4SiO^4$, den Halb- oder Singulosilikaten analog. Beide sind flüssig, siedend in höheren Temperaturen und werden schon von Wasser zersetzt.

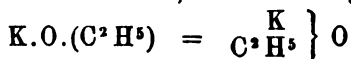
Borsaures Aethyl. Aus Chlorbor und Alkohol ist $(C^2H^5)_3BO^3$ von ähnlichen Eigenschaften erhalten worden.

Phosphorsaures Aethyl. — Den drei Arten phosphorsaurer Salze entsprechen die Verbindungen



In den beiden letzten, welche sauer reagiren, lässt sich der Wasserstoff durch Metalle ersetzen, wodurch lösliche Salze entstehen.

Aethylate. — Kalium und Natrium zersetzen den Alkohol in der Weise, dass sie an die Stelle des Wasserstoffs treten, welcher frei wird, Kaliumäthylat ist also



Es sind krystallisirbare Körper, welche durch Wasser unter Rückbildung von Alkohol zersetzt werden. — Zinkäthylat, $Zn.O^2.(C^2H^5)^2$, bildet sich bei langsamer Oxydation des Zinkäthyls.

Schwefelverbindungen. — Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Kaliumhydrosulfür entsteht Aethylhydrosulfür oder Aethylmercaptan, $H.S.(C^2H^5)$, eine dünne, widerlich riechende Flüssigkeit von 0,88, welche schon bei 36° siedet, sich in Wasser nicht löst und leicht entzündlich ist. Durch Behandlung mit Kalium liefert sie Kaliummercaptid, $K.S(C^2H^5)$; wird ihre Lösung in Alkohol mit Quecksilberoxyd versetzt, so verwandelt sich dasselbe in glänzendes schuppiges Quecksilbermercaptid, $Hg.S^2.(C^2H^5)^2$, die am meisten charakteristische Verbindung*). — Durch Erhitzen von Aethylchlorid mit Schwefelkalium K^2S entsteht einfach Schwefeläthyl, $(C^2H^5)^2S$, in seinen äussern Eigenschaften dem Mercaptan ähnlich; V. G. 0,825, Sied. 91°. Auch ein zweifach Schwefeläthyl kennt man.

Chlorsubstitutionsprodukte. — Die Wirkung des Chlors auf Aethylverbindungen ist eine mehrfache; bisweilen wirkt das Chlor vermittelt des Wassers oxydirend auf Alkohol und Aether, in anderen Fällen ersetzt es den Wasserstoff der Verbindungen.

Behandelt man Chloräthyl mit Chlor, so entstehen die

*) Sie entspricht dem Salze K^2S^2Hg (S. 163).

Substitutionsprodukte $C^2H^4Cl^2$, $C^2H^3Cl^3$, $C^2H^2Cl^4$, C^2HCl^5 und zuletzt bildet sich C^2Cl^6 , Sesquichlorkohlenstoff, ein krystallisirter aromatisch riechender Körper, welcher bei 160° schmilzt, bei 182° siedet, und sich in Alkohol und Aether auflöst.

Aus Aether und Chlor entstehen gechlorte Aether: $C^4H^8Cl^2O$, $C^4H^6Cl^4O$ und zuletzt $C^4Cl^{10}O$ (Perchloräther), welcher Krystallform annimmt.

Zu den Oxydationsprodukten gehört das Chloral (S. 278).

Die Säure, welche das Oxydationsprodukt des Aethylalkohols ist, gehört zu den wichtigsten organischen Säuren; es ist die Essigsäure.

Essigsäure, $C^2H^4O^2$. Kommt Alkohol oder Alkoholdampf mit Platinschwarz in Berührung, so erfolgt die Oxydation auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs unter Erglühen des Platins und es verbreitet sich der stechend saure Geruch der Essigsäure (S. 146).

Wird verdünnter Alkohol mit gewissen organischen Stoffen bei einer T. von 20 bis 30° der Luft ausgesetzt, so oxydirt er sich in gleicher Art. Auf diese Art werden Wein, Bier, Obstsaften u. s. w. sauer. Bei der sogenannten Schnell-essigfabrikation füllt man mit Löchern versehene Fässer (Essigbilder) mit Holzspähnen locker an, tränkt dieselben mit Essig, und lässt 10 procentigen Alkohol tropfenweise hindurchfließen, dem man etwas Essig beigemischt hatte.

Bei der trocknen Destillation der Cellulose und Holzsubstanz (also des Holzes) bildet sich eine Essigsäure, Methylalkohol u. s. w. enthaltende Flüssigkeit, Holzessig, welche im Grossen gewonnen, mit Kalk neutralisirt und abgedampft wird. Durch schwefelsaures Natron zersetzt man den essigsauren Kalk, erhitzt das essigsaure Natron auf 250° , um anhängende Theerbestandtheile zu zersetzen, und destillirt es mit Schwefelsäure, wobei reine Essigsäure erhalten wird.

Die Essigsäure wird durch Destillation von entwässertem essigsaurem Natron oder Blei mit Schwefelsäure oder saurem schwefelsaurem Kali dargestellt.

Sie hat den bekannten Geruch, ist sehr sauer und ätzend,

wiegt 1,063 (1,002 bei 20°), siedet bei 118° und giebt entzündliche Dämpfe. Beim Abkühlen krystallisirt sie (Eisessig); die Krystalle schmelzen bei 17°. Ihr Gas-V.G. ist von 240° ab = 30. Vermischt man sie mit Wasser, so tritt eine Verdichtung ein, welche am grössten ist, wenn 10 Th. mit 3 Th. Wasser zusammenkommen; dabei entsteht $C^2H^3O^2 + aq$, welches Hydrat bei 104° siedet, und ein V. G. von 1,073 besitzt. Durch weiteres Verdünnen nimmt die Dichte wieder ab, so dass eine verdünnte Säure, welche etwa 50 p. c. Wasser enthält, ebenso schwer wie die reine ist.

Die Essigsäure ist monohydrisch und enthält das einwerthige Radikal Acetyl (Oxacetyl) C^2H^3O ; sie wird als $H.O.C^2H^3O$ gedacht. Dass sie durch Erhitzen mit starken Basen Methylwasserstoff (Sumpfgas) gebe, wurde schon früher (S. 261) angeführt. Ferner liefert essigsaures Kali bei der Elektrolyse seiner Auflösung Methyl, Wasserstoff, Kohlensäure und kohlensaures Kali, während umgekehrt aus Natriummethyl und Kohlensäure sich essigsaures Kali bildet.

Essigsäureanhydrid, $(C^2H^3O)^2O = \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} \right\} O$ wird durch Destillation von wasserfreiem essigsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid oder Acetylchlorid erhalten. Flüssig, V. G. 1,073, siedet bei 138°, verwandelt sich in Wasser in Essigsäure.

Acetylsuperoxyd, $C^2H^3O.O$, entsteht aus Essigsäureanhydrid und Barymsuperoxyd; eine zähe Flüssigkeit von stark oxydirenden Eigenschaften, welche beim Erhitzen sich unter Explosion zersetzt.

Essigsaure Salze. Sie sind fast sämmtlich leichtlöslich und geben, mit mässig verdünnter Schwefelsäure erhitzt, am Geruch kenntliche Dämpfe von Essigsäure. Bei der trocknen Destillation verhalten sie sich verschieden, es entwickelt sich mehr oder weniger Essigsäure, daneben Aceton u. s. w., es bleibt ein Carbonat, Oxyd, selbst Metall, gemengt mit Kohle, daher der Rückstand schwarz ist.

Essigsaures Kali, $KC^2H^3O^2$, ist leichtlöslich, zerfliesslich, in Alkohol löslich.

Essigsaures Natron, $NaC^2H^3O^2 + 3 aq$, bildet zwei-

und eingliedrige Krystalle, löst sich in 3 Th. Wasser, auch in Alkohol und wird bei 100° wasserfrei.

Essigsaures Blei, $\text{PbC}^4\text{H}^6\text{O}^4 + 3\text{aq}$, gleichfalls zwei- und eingliedrige Krystalle bildend, wird als Bleizucker (wegen seines süsslichen Geschmacks) im Grossen durch Auflösen von Bleiglätte in verdünnter Essigsäure dargestellt. Löst sich leicht in Wasser und giebt beim Erhitzen Bleioxyd, Aceton und Kohlensäure. Seine Auflösung nimmt Bleioxyd auf, reagirt alkalisch (Bleiessig) und enthält dann ein amorphes basisches Salz.

Essigsaures Kupfer, $\text{CuC}^4\text{H}^6\text{O}^4 + \text{aq}$, (krystallisirter Grünspahn), zwei- und eingliedrige dunkelgrüne Krystalle, die in Wasser wieder leicht löslich sind. In niederer T. schießt ein blaues zweigliedriges Hydrat mit 5 Mol. Wasser an. — Unter Grünspahn versteht man Gemenge basischer Salze, welche, namentlich im südlichen Frankreich, dadurch erhalten werden, dass man Kupferplatten mit in Essig getränkten Tüchern oder mit Weintrestern in Berührung lässt. Mit Wasser behandelt, löst er sich theilweise auf. — Arsenigessigsaures Kupfer oder Schweinfurter Grün, eine glänzende grüne Farbe, stellt man durch Kochen von arseniger Säure mit Grünspahn und Wasser unter Zusatz von Essig dar.

Essigsaures Methyl, $\left. \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{matrix} \right\} \text{O}$, durch Destillation von einem essigsauren Salz mit Holzgeist und Schwefelsäure. Flüssig, von angenehmem Geruch, siedet bei 55°.

Essigsaures Aethyl, $\left. \begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{matrix} \right\} \text{O}$ oder Essigäther, auf gleiche Weise mittelst Alkohol; dünnflüssig, angenehm riechend, V. G. 0,905 bei 17°, siedet bei 74° (77°). Löst sich in 11 Th. Wasser, mit welchem er sich allmählig in Essigsäure und Alkohol umsetzt. Durch starke Basen erfolgt diese Verwandlung sofort.

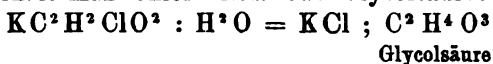
Chloressigsäure. — Die 3 At. Wasserstoff des Acetyls lassen sich durch Chlor ersetzen, wodurch drei Substitutionsprodukte entstehen:

$\text{H}(\text{C}^2\text{H}^2\text{ClO}).\text{O}$ = Chloressigsäure

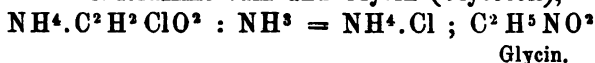
$\text{H}(\text{C}^2\text{HCl}^2\text{O}).\text{O}$ = Dichloressigsäure

$\text{H}(\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}).\text{O}$ = Trichloressigsäure.

Die erste bildet sich, wenn Chlor im Sonnenlicht mit einem Ueberschuss von Essigsäuredampf zusammentrifft. Sie krystallisirt, schmilzt bei 62°, siedet bei 186°, und ist in Wasser leicht löslich. Erhitzt man die Lösung ihres Kalisalzes auf 120°, so erhält man Chlorkalium und Glycolsäure:

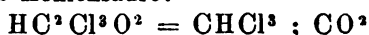


Das Ammoniaksalz liefert mit Ammoniak unter gleichen Umständen Chlorammonium und Glycin (Glycocoll),



Dichloressigsäure erhält man aus der vorigen durch Einwirkung von Chlor, oder durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Silberoxyd und Aether. Flüssig; V. G. 1,52 bei 15°, Siedep. 195°, in der Kälte krystallisirend.

Trichloressigsäure entsteht aus Essigsäure und überschüssigem Chlor oder aus dem Chlorkohlenstoff C^2Cl^4 und Wasser, in beiden Fällen unter Mithilfe des Sonnenlichts. Krystallisirt, zerfließt, schmilzt bei 46°, siedet bei etwa 196° und giebt lösliche Salze. Durch Natriumamalgam, durch Zink oder durch den elektrischen Strom wird sie wieder zu Essigsäure. Mit Kalilauge oder Ammoniak erwärmt, liefert sie Chloroform und Kohlensäure:



wobei aus dem Chloroform dann Ameisensäure entsteht, wenn man HKO angewandt hat (S. 263).

Die Entdeckung der Trichloressigsäure veranlasste Dumas zur Aufstellung seiner Substitutionstheorie, welche einen der ersten Schritte in der neueren organischen Chemie bezeichnet.

Thiacetsäure $\text{C}^2\overset{\text{H}}{\text{H}^2}\text{O}\} \text{S}$, die der Essigsäure entsprechende Sulfosäure, entsteht aus Essigsäure und Schwefelphosphor, oder aus Acetylchlorid und Kaliumhydrosulfür. Flüssig, zugleich nach Essig und Schwefelwasserstoff riechend, bei 93° siedend und in Wasser löslich.

Acetylchlorid, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{Cl}$, bildet sich aus Chlorphosphor und Essigsäure, ist dünnflüssig, siedet bei 55°, und giebt mit Wasser Essig- und Chlorwasserstoffsäure. Mit Chlor

im Sonnenlicht bildet es ein Substitutionsprodukt, Chloracetylchlorid, $C^2H^2ClO.Cl$; ausserdem existirt ein Trichloracetylchlorid, $C^2Cl^3O.Cl$. Beide liefern mit Wasser die entsprechenden Chloressigsäuren.

Aldehyd (Acetaldehyd). — Wenn dem Alkohol bei der Oxydation blos 2 At. Wasserstoff entzogen werden, so entsteht Aldehyd (S. 258). Es ist daher C^2H^4O . Zu seiner Darstellung erwärmt man ein Gemisch von wässerigem Alkohol, Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, wobei ausserdem Acetal, Essigsäure, Essigäther etc. entstehen. Man rectificirt das Destillat über Chlorcalcium, mischt es mit Aether und leitet Ammoniak ein. Die entstehenden Krystalle von Aldehydammoniak destillirt man hierauf mit verdünnter Schwefelsäure. Das Aldehyd ist dünnflüssig, riecht erstickend, wiegt 0,8 und siedet schon bei 21° . Es löst sich in Wasser und geht an der Luft in Essigsäure über. Beim Aufbewahren verwandelt es sich in krystallisiertes Metaldehyd, welches, ohne zu schmelzen, bei 120° sublimirt und unlöslich ist. Eine andere polymere flüssige Modification, Paraldehyd, krystallisirbar und bei 124° siedend, ist $C^6H^{12}O^3$.

Aldehydammoniak, $\left. \begin{matrix} C^2H^4O \\ NH^3 \end{matrix} \right\}$, rhomboedrische Krystalle von unangenehmem Geruch bildend, schmilzt in der Hitze, löst sich in Wasser und färbt sich mit der Zeit braun. Man könnte es als

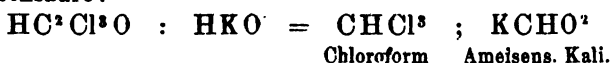
$NH^4.C^2H^3O$, Acetylammonium, betrachten.

Aldehydauflösungen reduciren Silbersalze unter Abscheidung eines Silberspiegels. Mit Natriumamalgam liefern sie Alkohol.

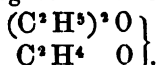
Man betrachtet das Aldehyd gewöhnlich als Acetylwasserstoff, $H.C^2H^3O$. Demgemäss giebt es mit Chlor Acetylchlorid. Durch Schwefelwasserstoff wird es in eine Basis, Thialdin, verwandelt.

Chloral, C^2HCl^3O , bildet sich bei fortgesetztem Einleiten von Chlor in Alkohol. Eine durchdringend riechende Flüssigkeit von 1,5, bei $94^\circ,5$ siedend. Mit 1 Mol. Wasser bildet es das krystallisirende Chloralhydrat, welches als schlafbeförderndes Mittel neuerlich angewendet wird. Das Chloral wird als Trichloraldehyd, $H.C^2Cl^3O$, betrachtet,

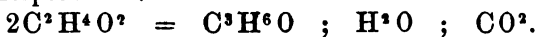
verhält sich gegen Ammoniak und Silbersalze ähnlich dem Aldehyd und wird durch Alkalien zu Chloroform (S. 262) und Ameisensäure:



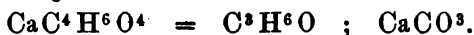
Acetal, $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^2$, ist ein Nebenprodukt der Aldehydbereitung, entsteht auch aus Alkohol und Aldehyd bei 100° . Flüssig, von angenehmem Geruch, bei 104° siedend, in 18 Th. Wasser löslich, giebt mit Chlorwasserstoff Chloräthyl, und wird als eine Verbindung von Aether und Aldehyd betrachtet:



Aceton, $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$. — Bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze (S. 275), des Holzes (daher im Holzessig), der Weinsäure, des Zuckers, oder wenn die Dämpfe von Essigsäure durch ein glühendes Rohr geleitet werden, entsteht dieser Körper:



Essigsäure.



Essigs. Kalk.

Flüssig, angenehm riechend, V. G. 0,814 bei 0° , bei 56° siedend, in Wasser löslich.

Das Aceton ist der Ausgangspunkt zahlreicher Substitutionsprodukte und Derivate. Es ist isomer mit dem Propylenoxyd.

Propyl. C^3H^7 .

Bei der Gährung bilden sich neben dem gewöhnlichen oder Aethylalkohol kleine Mengen von Alkoholen von höherem Kohlenstoffgehalt: Propyl-, Butyl-, Amylalkohol u. s. w. Durch ihren unangenehmen Geruch und Geschmack und ihre geringere Flüchtigkeit geben sie sich zu erkennen. Man nennt sie gewöhnlich Fuselöle und befreit den Branntwein von ihnen durch Schütteln mit Holzkohle. Neben ihnen kommen selbst die durch ihre Oxydation entstandenen Säuren und gewisse Aether derselben im rohen Branntwein vor.

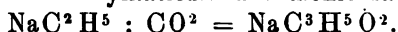
Propylalkohol $\text{C}^3\text{H}^8\text{O} = \text{H.O.}(\text{C}^3\text{H}^7)$. Lässt sich

aus gewöhnlichem Branntwein, und oft reichlich aus dem Weintresterbranntwein durch fraktionirte Destillation abscheiden. Er hat einen nicht unangenehmen Geruch, ein V. G. von 0,80 bei 15°, ist optisch linksdrehend, siedet bei 98° und löst sich in Wasser auf. Synthetisch erhält man ihn aus seinem Aldehyd durch Natriumamalgam.

Isopropylalkohol oder sekundärer Propylalkohol, welcher ebenfalls im rohen Branntwein vorkommen soll, wird erhalten, indem man Glycerin mit Jodwasserstoff behandelt und das entstehende Isopropyljodid mit Kalilauge kocht oder durch Silberoxyd zerlegt. Wird Aceton C^3H^6O mit Natriumamalgam zusammengebracht, so entsteht derselbe Körper. Er gleicht dem primären Alkohol sehr, hat fast dasselbe V. G. (0,79 bei 15°), siedet aber schon bei 83°, und giebt bei der Oxydation Aceton, und später Essigsäure und Kohlensäure.

Aus dem Propylalkohol entsteht Propyläther, $(C^3H^7)^2O$, durch Destillation mit Propyljodid und Aetzkali. Eine bei 85° siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

Durch Oxydation des primären Propylalkohols entsteht Propionsäure, $C^3H^6O^2 = H.O.(C^3H^5O)$. Sie wird ausserdem erhalten, wenn man Cyanäthyl mit einer alkoholischen Kaliauflösung kocht (S. 270), und das entstandene Kalisalz mit Schwefelsäure destillirt. Theoretisch interessant ist ihre Bildung aus Aethylnatrium und Kohlensäure:



Auch aus Acrylsäure und Wasserstoff bildet sie sich (S. Allyl.). Sie riecht ähnlich der Essigsäure, hat fast genau die Dichte des Wassers, siedet bei 141° und liefert lösliche Salze.

Das Propylaldehyd, C^3H^6O , isomer dem Aceton, entsteht durch unvollständige Oxydation des Propylalkohols sowie durch Destillation von einem propionsauren und einem ameisensauren Salze. Es siedet bei 46° und gleicht dem Acetaldehyd vollständig.

Butyl. C^4H^9 .

Butylalkohol, $C^4H^{10}O = H.O.C^4H^9$, isomer mit Aethyläther. Man unterscheidet zwei primäre Butylalkohole, normalen und Isobutylalkohol. Der normale wird erhalten,

indem man aus Buttersäure das Aldehyd darstellt und dieses durch Natriumamalgam in den Alkohol verwandelt. Er hat den unangenehmen Geruch des Fuselöls, V. G. 0,8, siedet bei 115°, löst sich in 10 Vol. Wasser auf, und brennt mit leuchtender Flamme. Der Isobutylalkohol ist im Fuselöl des rohen Branntweins enthalten. Wird Erythrit, eine in Flechten vorkommende Substanz, $C^4H^{10}O^4$, mit Jodwasserstoff behandelt, so entsteht Isobutyljodid, aus welchem sich dieser Alkohol gleichfalls erhalten lässt. Er gleicht dem normalen, siedet aber schon bei 108°.

Beide Alkohole geben bei der Oxydation ein Butyrylaldehyd und eine Buttersäure.

Sekundärer Butylalkohol entsteht, wenn der durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther entstehende Chloräther $C^4H^8Cl^2O$ mit Zinkäthyl behandelt, und die sich bildende Verbindung $C^6H^{12}ClO$ (Chloräthyläther) auf Jodwasserstoff wirkt. Es resultiren Aethyljodid C^2H^5J und Butyljodid C^4H^9J , und letzteres liefert mit Silberoxyd den Alkohol. Dieser riecht angenehm, siedet schon bei 99°, und zerfällt leicht in Isobutylen C^4H^8 und Wasser. Bei der Oxydation giebt er zuerst ein Keton C^4H^8O , und sodann Essigsäure.

Tertiärer Butylalkohol. Erhitzt man Chloracetyl mit Zinkmethyl und zersetzt die entstandene Verbindung beider durch Wasser, so bildet sich neben Sumpfgas dieser Alkohol, ein krystallisirter Körper, von kampherähnlichem Geruch, dessen V. G. = 0,807 bei 0° ist, der bei 25° schmilzt und bei 82°,5 siedet. Mit Wasser verbindet er sich zu einem bei -34° erstarrenden und bei 80° siedenden Hydrat. Er zersetzt sich leicht in ein Butylen und Wasser, und wird bei der Oxydation in Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure verwandelt.

Aus dem Butylalkohol gehen (gleichwie aus Propylalkohol) weitere Verbindungen hervor, welche denen des Methyls und Aethyls entsprechen. So die Chloride, Bromide, Jodide, die Aether, die zusammengesetzten Aether, die Butylschwefelsäure, Sulfoverbindungen etc.

Butyl. — Aus Butyljodid und Kalium, so wie bei der Elektrolyse von valeriansaurem Kali erhält man Dibutyl,

C^8H^{18} , eine dünnflüssige Substanz, V. G. 0,69 bei 15°, bei 108° (nach anderen Angaben bei 119 oder bei 124°) siedend.

Butylwasserstoff, C^4H^{10} , existirt in zwei isomeren Formen, deren eine mit dem Diäthyl (S. 269) identisch ist, und im rohen Steinöl vorkommt.

Buttersäure, $C^4H^8O^2 = H.O.(C^4H^7O)$, ist das Oxydationsprodukt des Butylalkohols. Die aus dem normalen entstehende Buttersäure wurde zuerst in der Butter nachgewiesen, welche ein Gemenge mehrerer Fette ist, welche bei der Behandlung mit starken Basen (Verseifung) Salze von Fettsäuren liefern. Bei der Zersetzung dieser Salze durch Schwefelsäure werden die Säuren frei, und die flüchtigsten, zu welchen die Buttersäure gehört, gehen bei der Destillation über. Ferner entsteht Buttersäure (neben Milchsäure), wenn eine Zuckerlösung mit faulendem Käse einer T. von 30° ausgesetzt wird (Milch- oder Buttersäuregährung). Sie ist flüssig, hat den Geruch der ranzigen Butter, erstarrt in der Kälte, wiegt 0,98 bei 15°, siedet bei 156° (oder 162°) und löst sich in Wasser auf. Ihre Salze sind leicht löslich. Mit Chlor bildet sie Substitutionsprodukte. Auf ähnliche Art wie bei der Essigsäure entsteht das Anhydrid, $(C^4H^7O)^2O$, eine ähnlich riechende, bei 190° siedende Flüssigkeit.

Aus dem Isobutylalkohol entsteht die Isobuttersäure, minder unangenehm riechend, V. G. 0,98 bei 0°, bei 154° siedend, und überhaupt der vorigen sehr ähnlich.

Buttersaures Aethyl (Butteräther), $C^6H^{12}O = \left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^4H^7O \end{matrix} \right\} O$, durch Erhitzen von Buttersäure mit Alkohol und Schwefelsäure, ist eine Flüssigkeit, welche an den Geruch der Ananas erinnert, ein V. G. = 0,9, einen Siedepunkt = 115 (oder 121°) hat, und sich in Wasser kaum auflöst. Sie wird im unreinen Zustande (Rumessenz) zum Versatz von Rum, zur Darstellung von Liqueuren, Limonaden und Parfümerien verwendet. Die entsprechende Verbindung der Isobuttersäure wiegt 0,98 und siedet bei 110°.

Butyraldehyd, C^4H^8O . Das aus normalem Alkohol siedet bei 75°, das aus Isobutylalkohol bei 62°.

Amyl. C^5H^{11} .

Amylalkohol, $C^5H^{12}O$. In Folge der Isomerie giebt es hier noch zahlreichere Verbindungen wie beim Butyl.

Primärer Amylalkohol, $H.O.(C^5H^{11})$. a. Normaler. Er wird aus normaler Valeriansäure (die aus Cyanbutyl entstanden ist) erhalten, riecht durchdringend, und siedet bei 137° . b. Isoamylalkohol ist der Hauptgemengtheil des gewöhnlichen Fuselöls, riecht unangenehm, wiegt 0,818 bei 15° , erstarrt bei -20° und siedet bei 133° . In Wasser ist er wenig löslich. Er besteht aus einem optisch linksdrehenden und einem inaktiven Antheil, welche sich durch gewisse Mittel auch trennen lassen.

Als sekundäre Amylalkohole bezeichnet man zwei Verbindungen, deren eine bei 108° , die andere bei 123° siedet.

Auch ein tertiärer Amylalkohol, bei 100° siedend, ist bekannt.

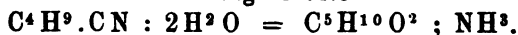
Amyläther, $(C^5H^{11})^2O$, durch Destillation von Amylalkohol mit Schwefelsäure. Der aus Isoamylalkohol siedet bei 176° . — Behandelt man Jodäthyl mit Natriumamyl, oder Jodamyl mit Natriumäthyl, so entsteht Aethylamyläther, $\left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix} \right\} O$.

Beim Vermischen von Amylalkohol und Schwefelsäure bildet sich Amylschwefelsäure, welche der Aethylschwefelsäure sehr ähnlich ist. — Die zusammengesetzten Aether des Amyls, die Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und Schwefelverbindungen, sind analog denen des Aethyls.

Amyl. Aus Jodamyl und Natrium- oder Zinkamalgam entsteht, gleichwie bei der Elektrolyse der Capronsäure, das Diamyl $C^{10}H^{22}$. — Aus Zinkamyl und Wasser, oder aus Jodamyl, Zink und Wasser erhält man Amylwasserstoff C^5H^{12} , eine ätherartige, bei etwa 30° siedende Flüssigkeit, die auch einen Gemengtheil des rohen Steinöls und der Steinkohlentheeröle ausmacht.

Durch Oxydation der primären Amylalkohole entsteht Valeriansäure, $C^5H^{10}O^2 = H.O.(C^5H^{10}O)$.

Normale Valeriansäure wird aus Cyanbutyl und einer alkoholischen Kalilösung erhalten:



Sie erinnert im Geruch an Buttersäure und siedet erst bei 185°. — Isovaleriansäure entsteht durch Oxydation des Isoamylalkohols (durch Platinschwarz, Destillation mit Chromsäure etc.), und findet sich in der Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*), im Delphinthran etc. Flüssig, von eigenthümlichem Geruch, V. G. 0,95, Siedepunkt 173°. Sie löst sich in 30 Th. Wasser und giebt lösliche Salze. Ihre Aether besitzen einen Obst- oder Fruchtgeruch, wie z. B. das isovaleriansäure

Aethyl, $C^7H^{14}O^2 = \left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^9O \end{matrix} \right\} O$, welches bei 133° siedet.

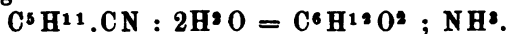
— Valeraldehyd, $C^5H^{10}O$. Das dem Isoamylalkohol entsprechende bildet sich gewöhnlich neben Valeriansäure. Es riecht angenehm, siedet bei 98° und löst sich in Wasser wenig auf.

Alkohole und Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt.

Mit der Zunahme des Kohlenstoffs nimmt die Flüchtigkeit der Alkohole sowie der Säuren ab, die letzteren sind bei mittlerer T. fest. Schon die Butter- und Valeriansäure sind Bestandtheile von Fetten; es sind aber insbesondere die kohlenstoffreichsten Glieder, welche in den wichtigsten Fetten vorkommen, also Fettsäuren heissen, obwohl man diesen Namen ganz unpassend auf die ganze mit der Ameisensäure beginnende Reihe übertragen hat. Wir führen nur einige der hervorragendsten Glieder dieser grossen Reihe an.

Hexylalkohol (Caproylalkohol), $C^6H^{14}O$. Ein primärer kommt im Fuselöl des Weintresterbranntweins vor und siedet bei 150°. Ein secundärer lässt sich aus Mannit darstellen und siedet bei 137°. — Hexylwasserstoff, C^6H^{14} , ein Gemengtheil des Steinöls, siedet bei 68°. — Capronsäure, $C^6H^{12}O^2$, ist das Oxydationsprodukt des Alkohols, zugleich ein Bestandtheil der Fette (Butter, Kakaobutter), riecht eigenthümlich, erstarrt bei 5° und siedet bei 194°.

Capronsäure entsteht ferner aus Cyanamyl und alkoholischer Kalilösung:



Heptylalkohol (Oenanthylalkohol), $C^7H^{16}O$, und Heptylwasserstoff, C^7H^{16} , sind Begleiter des vorhergehenden. — Oenanthsäure, $C^7H^{14}O^2$, bildet sich bei der Oxydation des Ricinusöls, riecht unangenehm und siedet bei 152° .

Octylalkohol (Caprylalkohol), $C^8H^{18}O$, entsteht neben dem vorigen beim Erhitzen von Ricinusöl mit Aetzkali. Siedepunkt 178° . — Caprylsäure, $C^8H^{16}O^2$, begleitet Caproylsäure in der Butter etc., schmilzt bei 10° und siedet bei etwa 250° .

Fette.

Die Thier- und Pflanzenfette sind theils feste, theils flüssige (fette Oele), im reinen Zustande weisse, geruch- und geschmacklose, in Wasser unlösliche Körper, welche leichter als Wasser sind. Jedes Fett ist in der Regel ein Gemenge von mehreren Fetten, welche zwar im Schmelzpunkt verschieden sind, sich aber kaum trennen lassen. Das Verhältniss der schwerer schmelzbaren (Stearin, Palmitin) und der bei gewöhnlicher T. flüssigen (Olein) bedingt die Consistenz des Gemenges.

Die Fette sind zusammengesetzte Aether; der entsprechende Alkohol ist für die grosse Mehrzahl das Glycerin, dessen 3 Wasserstoffatome durch ein Säureradikal ersetzt sind, einer jener mit der Ameisensäure beginnenden Säuren, $C^1H^2O^2$, angehörig, und zwar den speciell als Fettsäure bezeichneten Gliedern von höherem Kohlenstoffgehalt, von der Buttersäure anfangend. Die wichtigsten sind:

Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$
Oelsäure	$C^{18}H^{34}O^2$

letztere durch ein Weniger von 2H aus jener Reihe hervortretend.

Das Verhalten der Fette gegen starke Basen ist das der zusammengesetzten Aether; es entsteht ein fettsaures Salz und

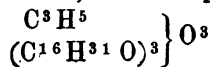
der Alkohol, das Glycerin, wird frei. Dieser Process heisst Verseifung, das fettsaure Salz Seife. Die Alkalien, Kalk und Bleioxyd dienen zur Verseifung der Fette, allein nur die ersteren geben in Wasser lösliche, eigentliche Seifen.

Für die technische Gewinnung der festen Fettsäuren als Material für Kerzen werden die Fette durch Kalk verseift, die Kalkseife wird durch Schwefelsäure zersetzt. — Die Fettsäuren werden aus den Fetten ferner durch Erhitzen derselben mit Schwefelsäure oder mit überhitztem Wasserdampf gewonnen.

Bei 300° zersetzen sich die Fette und geben Säuren, Acrolein, Kohlenwasserstoffe, überhaupt Gase, welche mit stark leuchtender Flamme verbrennen.

Die meisten Fette verändern sich an der Luft; sie werden ranzig, d. h. es wird etwas Fettsäure frei, die, wenn flüchtig, sich durch ihren Geruch verräth. Manche fette Oele (Leinöl) trocknen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff ein, dienen daher zu Firnissen.

Palmitin, $C^{51}H^{98}O^6$, ist ein Gemengtheil der meisten Fette, reichlich im butterähnlichen Palmöl (von *Elais guineensis*). Man presst dasselbe wiederholt, wäscht den festen Theil mit Alkohol und löst den Rückstand in Aether, aus welchem das Palmitin krystallisirt. Es ist selbst in kochendem Alkohol wenig löslich. Palmitin ist Glycerin, in welchem die 3H durch das Rad. von 3 Mol. Palmitinsäure, $H.O(C^{16}H^{31}O)$ ersetzt sind, also Tripalmitin,



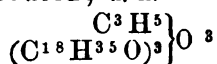
und wird künstlich rein erhalten dadurch, dass man die Säure mit überschüssigem Glycerin auf 270° erhitzt. Auf diese Weise erhält man auch Dipalmitin und Palmitin, in welchen zwei, resp. ein At. Säureradikal und ein, resp. 2 At. Wasserstoff enthalten sind.

Palmitinsäure, $C^{16}H^{32}O^2$, erhält man aus Palmöl u. s. w., indem man dasselbe mit Kalilauge verseift, die Seife aus ihrer Lösung durch Kochsalz abscheidet und mit Chlorwasserstoff zersetzt. Hierdurch werden Palmitin- und Stearinsäure frei, zu deren Trennung zwei Methoden dienen. Entweder löst man beide Fettsäuren in Alkohol auf und lässt

fractionirt krystallisiren, wobei zuerst Stearinsäure anschiesst, und durch Wiederholung die einzelnen Anschüsse allmählig gereinigt werden. Oder man setzt zur Auflösung der Seife in Alkohol eine alkoholische Auflösung von essigsaurer Magnesia und zwar in verschiedenen Intervallen; auch hier fällt zuerst stearinsäure, zuletzt palmitinsäure Magnesia, und wiederholte Operationen führen schliesslich zur Reindarstellung der einzelnen Fettsäuren.

Palmitinsäure krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich in Alkohol (die Auflösung der Fettsäuren reagirt sauer), und schmilzt bei 62°.

Stearin, $C^{57}H^{110}O^6$, aus festen Fetten, welche es überwiegend enthalten, ähnlich wie Palmitin darstellbar. Krystallisirt, schmilzt bei 66°, verhält sich übrigens jenem nahe gleich. Es ist Tristearin, d. h.



Von seiner künstlichen Darstellung, so wie von der des Distearins und Stearins gilt das oben Gesagte.

Stearinsäure, $C^{18}H^{36}O^2$, wird auf angegebene Weise von Palmitinsäure geschieden, krystallisirt in Blättchen, und schmilzt bei 69°.

Olein (Elain), $C^{57}H^{104}O^6$, ist ein Hauptgemengtheil flüssiger Fette, z. B. des Baum- oder Olivenöls und des Fischthrans. Man trennt es von den darin enthaltenen festen Fetten durch Abkühlen, wobei jene krystallisiren oder durch gelindes Erhitzen mit Kalilauge, wobei dieselben zunächst verseift werden. Es ist Triolein, $(C^{18}H^{32}O)^3 \overset{C^3H^5}{\} O^3$

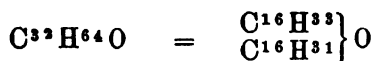
flüssig, aber an der Luft oxydirbar.

Oelsäure, $C^{18}H^{34}O^2$, 2 At. H weniger enthaltend als Stearinsäure, wird erhalten, indem man ein oleinreiches Fett mit Bleioxyd verseift, das Gemenge von Bleiseifen mit Aether behandelt, welcher ölsaures Blei löst, und dies mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Nadelförmige Krystalle, welche bei 14° schmelzen; die flüssige Säure erstarrt erst bei 4°. An der Luft zieht sie Sauerstoff an, wird gelb und riechend. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit Aetzkali liefert sie Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff.

Die eigentlichen Seifen sind die Kali- und Natronsalze dieser drei Fettsäuren; Natron giebt härtere Seifen wie Kali; Stearinsäure die festesten, Oelsäure die weichsten, daher die Schmierseife (grüne und schwarze Seife) wesentlich ölsaures Kali ist. Kaliseifen werden bei der Darstellung aus ihrer Auflösung durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden, und dabei theilweise in Natronseife verwandelt.

Die Wirksamkeit der Seifen ist eine chemische und eine mechanische; jene basirt auf dem Freiwerden von Alkali beim Auflösen der Seife in vielem Wasser, wobei sich feine perlglänzende Blättchen von saurem fettsaurem Alkali abscheiden.

Wallrath (*Sperma ceti*) ein in der Schädelhöhle des Pottfisches, *Physeter macrocephalus*, enthaltenes flüssiges Fett, welches an der Luft krystallinisch erstarrt und bei 44° schmilzt, ist kein Glycerinäther, sondern palmitinsaures Cetyl. Kocht man es mit einer alkoholischen Kalilösung, so scheidet sich Cetylalkohol, $C^{16}H^{34}O = H.O (C^{16}H^{33})$, ab, fest, bei 50° schmelzend, flüchtig. Das Wallrath selbst ist mithin



Wachs. — Die verschiedenen Wachsorten sind Fette, welche sich theilweise von anderen Fettsäuren oder Alkoholen ableiten.

Bienenwachs besteht aus mehreren Verbindungen, hauptsächlich aus Myricin, $\left. \begin{matrix} C^{30}H^{61} \\ C^{16}H^{31}O \end{matrix} \right\} O$, d. h. palmitinsaurem Myricyl, aus dessen Zersetzung der Myricylalkohol, $C^{30}H^{62}O$ hervorgeht, ein bei 85° schmelzender Körper.

Chinesisches Wachs, eine krystallinische gelbliche Masse, ist cerotinsaures Ceryl. Durch Verseifung erhält man die Cerotinsäure $C^{27}H^{54}O^2$ und den Cerylalkohol $C^{27}H^{56}O$, bei 79° schmelzend.

B. Dihydrische Alkohole (Glycole) und Säuren.

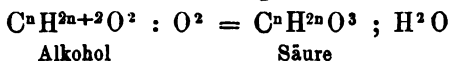
Die dihydrischen Alkohole sind die Hydroxyde zweierwerthiger Alkoholradikale C^nH^{2n} . Sie enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie die entspre-

chenden monohydrischen Alkohole, jedoch ein At. Sauerstoff mehr; sie sind also $C^n H^{2n+2} O^2$. Man nennt sie gewöhnlich Glycole.

Ihre Aether oder die Oxyde ihrer Radikale sind $C^n H^{2n} O$ und isomer den Aldehyden der monohydrischen Alkohole.

Ihre Radikale sind im freien Zustande bekannt. Sie bilden sich oft aus den einwerthigen Radikalen $C^n H^{2n+1}$ durch Verlust von 1 At. Wasserstoff. Umgekehrt entstehen aus ihnen durch die Wirkung von Chlor- (Brom- Jod-) wasserstoff Chloride etc. der einwerthigen Radikale.

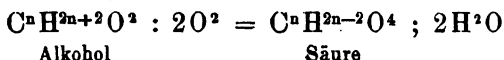
Durch Oxydation, d. h. durch Einwirkung von 1 Mol. = 2 At. Sauerstoff verwandeln sie sich in Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt und von der allgemeinen Form $C^n H^{2n} O^3$.



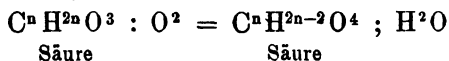
Auch sie unterscheiden sich von den Säuren $C^n H^{2n} O^2$ der monohydrischen Alkohole durch ein Mehr von 1 At. Sauerstoff.

Diese Säuren (Glycolsäure, Milchsäure etc.) enthalten zwar 2 At. Wasserstoff ausserhalb des Radikals, $H^2.O^2$. ($C^n H^{2n-2}$), allein in der Regel treten sie monohydrisch auf, d. h. nur 1 At. H ist durch Metalle ersetzbar. Da nun auch 1 At. H in ihnen sich leicht durch Alkoholradikale ersetzen lässt, so schreibt man den zwei Wasserstoffatomen einen elektrochemischen Gegensatz zu.

Durch die Wirkung von 2 Mol. = 4 At. Sauerstoff entsteht aus den dihydrischen Alkoholen eine zweite Reihe von Säuren $C^n H^{2n-2} O^4$, deren erstes Glied die Oxalsäure bildet:



Diese Säuren sind dihydrisch. Sie entstehen natürlich auch durch weitere Oxydation der zuerst erwähnten Säuren:



In einzelnen Fällen treten bei der Oxydation noch Säuren anderer Art auf.

Methylen CH^2 .

Der Methylenalkohol CH^4O^2 ist für sich noch nicht dargestellt.

Aethylen C^2H^4 .

Aethylen ist das ölbildende Gas (S. 113).

Aethylenchlorid, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$, ist das sogenannte Oel des ölbildenden Gases, eine Flüssigkeit von ätherischem Geruch, V. G. 1,27 bei 0° , siedet bei 83° . Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entsteht Vinylchlorid $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}$, ein bei -18° condensirbares Gas. Durch Behandlung mit Chlor gehen aus beiden Körpern Substitutionsprodukte folgender Art hervor:

Aus $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$	Aus $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}$
$\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}^3$	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^3$
$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$	C^2HCl^5
C^2HCl^5	C^2Cl^6
C^2Cl^6	

Aus dem Vinylchlorid entsteht durch Kalilösung Acetylen C^2H^2 (S. 302).

Aethylenalkohol (Glycol), $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2 = \text{H}^2.\text{O}^2.(\text{C}^2\text{H}^4)$. Erhitzt man Aethylenbromid mit essigsaurem Kali und Alkohol, so entsteht essigsaures Glycol. Wird dieses durch eine starke Basis zersetzt, so wird Aethylenalkohol frei. Flüssig, geruchlos, süß schmeckend, V. G. 1,125 bei 0° , Sied. 197° , in Wasser löslich. Wird durch Platinschwarz zu Glycolsäure oxydirt, ebenso durch Salpetersäure; durch weitere Oxydation entsteht Oxalsäure.

Durch Natrium wird der Wasserstoff successiv ersetzt; dadurch entstehen

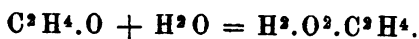
$\text{HNa}.\text{O}^2.(\text{C}^2\text{H}^4)$	$\text{Na}^2.\text{O}^2.(\text{C}^2\text{H}^4)$
Natriumglycol	Dinatriumglycol.

Behandelt man diese Körper mit Jodäthyl, so entstehen Glycole, in welchen der Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist:

$\text{H}^2.(\text{C}^2\text{H}^5).\text{O}^2.(\text{C}^2\text{H}^4)$	$(\text{C}^2\text{H}^5)^2.\text{O}^2.(\text{C}^2\text{H}^4)$
Aethylglycol	Diäthylglycol ^{*)} .

^{*)} Isomer mit Acetal.

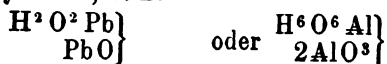
Aethylenäther (Aethylenoxyd oder Glycoläther), $C^2H^4.O$. Wird Glycol mit Chlorwasserstoff gesättigt und erhitzt, so entsteht ein Oxychlorid, $H.Cl.O.(C^2H^4)$, welches mit Aetzkali das Aethylenoxyd liefert. Flüssig, siedet bei $13^{\circ},5$, löst sich in Wasser. Ist isomer mit Aldehyd. Mit Wasser bildet es Glycol:



Zugleich aber bilden sich Verbindungen des Alkohols mit 1 oder 2 Mol. des Aethers:



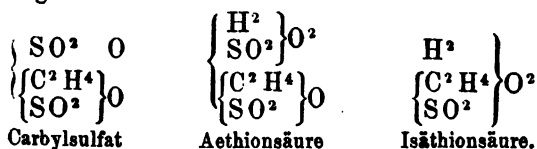
welche den Verbindungen gewisser unorganischer Basen mit ihren Anhydriden, z. B.



entsprechen.

Aus Aethylenoxyd und Säuren entstehen direkt zusammengesetzte Aether. Ebenso giebt es zwei Sulfuride und ein Hydrosulfür (Mercaptan) des Aethylens.

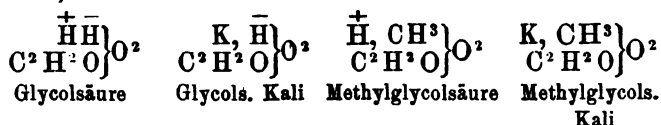
Leitet man Aethylen zu Schwefelsäureanhydrid, so entsteht Carbylsulfat, das Anhydrid der Aethionsäure, in welche es durch Wasser sich verwandelt. In beiden scheinen die zweiwerthigen Radikale SO^2 und C^2H^4 ein gepaartes zweiwerthiges Radikal zu bilden:



Die letztere entsteht neben Schwefelsäure durch Kochen der Auflösung der ersten. Alle diese Körper entstehen auch aus Schwefelsäureanhydrid und abgekühltem Alkohol. — Die Isäthionsäure ist isomer mit der Aethylschwefelsäure und gleich dieser monohydrisch. Ihr Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen Wasser und Taurin, einen in der Galle enthaltenen krystallisirten Stoff.

Während der noch unbekannte Methylenalkohol CH^4O^2 bei der Oxydation Kohlensäure CH^2O^3 liefern würde, giebt

der Aethylenalkohol oder das Glycol (s. oben S. 290) Glycolsäure $C^2H^4O^3 = H^2.O^2(C^2H^2O)$. Man stellt sie aus chloressigsaurem Kali dar (S. 277). Sie bildet sehr zerfliessliche Krystalle, jedoch sind manche ihrer Salze schwer löslich. In diesen Salzen ist nur 1 At. H durch Metall ersetzt. Behandelt man aber chloressigsaures Kali mit Kaliummethyl (äthyl), so entsteht das Salz der Methyl-(Aethyl)glycolsäure,



Auch Säureradikale, z. B. Acetyl C^2H^3O , können an Stelle von H treten.

Als Glycolsäureanhydrid (Glycolid) $(C^2H^2O).O$ bezeichnet man ein weisses in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches neben Glycolsäure, gleichwie aus Tartronsäure bei 180° entsteht, und beim Kochen mit Wasser oder Basen sich in die Säure verwandelt.

Salpetersäure verwandelt die Glycolsäure in Oxalsäure.

Oxalsäure (Kleesäure), $C^2H^2O^4 = H^2.O^2(C^2O^2)$. Findet sich in Pflanzen, als saure Kalisalze im Sauerklee (Oxalis Acetosella) und im Sauerampfer (Rumex-Arten), als Kalksalz in vielen Pflanzen so wie im Harn und in manchen Harnsteinen; als Ammoniumsalz im Guano.*)

Oxalsäure bildet sich auf sehr vielfache Art; z. B. aus Natrium und Kohlensäure bei 360° ; durch Oxydation organischer Verbindungen mit Salpetersäure (Darstellung aus Zucker), durch Erhitzen von Cellulose mit Kaliumhydroxyd. Eine Auflösung von Cyan in Wasser enthält nach einiger Zeit neben anderen Produkten Oxalsäure. Ameisensaure Salze, mit Baryumhydroxyd erhitzt, geben gleichfalls Oxalsäure. Ihre Bildung bei der Oxydation der Glycolverbindungen wurde vorher angeführt.

Man stellt sie dar entweder, indem man Kleesalz (saures oxalsaures Kali) mit einem Bleisalz fällt und den in Wasser

*) Oxalsaures Eisenoxydul (Humboldtite) kommt als Seltenheit in Braunkohlen vor.

vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, oder indem man Zucker mit Salpetersäure kocht.

Die wasserfreie Säure erhält man durch Erhitzen des Hydrats oder aus der Lösung desselben in Salpetersäure. Sie bildet zweigliedrige, schnell trübe werdende Krystalle.

Die gewöhnliche Säure ist ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser, bildet zwei- und eingliedrige Krystalle, welche bei 100° das Wasser verlieren, schmeckt stark sauer, wirkt in grösserer Menge giftig, löst sich in 15 Th. kalten Wassers auf und zersetzt sich bei raschem Erhitzen in zweifacher Art:

- a) $C^2H^2O^4 = CO^2 ; CO ; H^2O$
 b) $C^2H^2O^4 = CO^2 ; CH^2O^2$

Ameisensäure.

Mit Schwefelsäure erhitzt, liefert sie Kohlenoxyd und Kohlensäure (S. 111). Durch Oxydation (z. B. Mangansuperoxyd, Uebermangansäure u. s. w.) wird sie zu Kohlensäure.

Die Oxalsäure enthält das Radikal C^2O^2 , Dicarbonyl, welches gleich CO zweiwerthig ist. Sie giebt normale und saure Salze, von denen die der Alkalien, der Thonerde, des Eisen- und Chromoxyds gleich manchen Metaldoppelsalzen löslich sind.

Oxalsaures Ammoniak. — Das normale, $Am^2C^2O^4 + aq$ krystallisirt zweigliedrig, das zweifach saure $H, AmC^2O^4 + aq$ ist gleichfalls zweigliedrig; das vierfach saure, $H^3AmC^4O^8 + aq$ ist eingliedrig; besonders die sauren Salze sind etwas schwerlöslich.

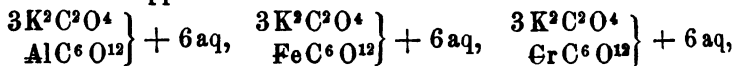
Oxalsaures Kali. — Normales, $H^2C^2O^4 + aq$ ist zwei- und eingliedrig, leicht löslich. Zweifach saures, H, KC^2O^4 bildet mehrere Hydrate, z. B. $4H, KC^2O^4 + aq$ zwei- und eingliedrig, und $2H, KC^2O^4 + aq$ zweigliedrige Krystalle. Vierfach saures, $H^3KC^4O^8 + 2aq$, ist eingliedrig, und bildet oft die Hauptmasse des Kleesalzes. Die sauren Salze sind schwerer löslich. Dasselbe gilt von den Natronsalzen.

Oxalsaurer Kalk, CaC^2O^4 , krystallisirt mit aq zweigliedrig, mit $3aq$ viergliedrig; jenes Hydrat bildet ein seltenes Mineral, den Whewellit, beide kommen in Pflanzenzellen vor. Ist in Säuren löslich.

Die Oxalate von Silber, Blei u. s. w. sind weisse Niederschläge; das Eisenoxydulsalz ist gelb; die Auflösung des Eisen

oxydsalzes in Oxalsäure entwickelt im Licht Kohlensäure, und setzt das Oxydulsalz ab.

Die Doppelsalze



und die entsprechenden Ammoniumsalze bilden grosse isomorphe zwei- und eingliedrige Krystalle, die des Eisens sind grün, die des Chroms sind blauschwarz. — Ein analoges Chrom-Natronsalz mit 9aq ist dimorph, regulär von röthlicher, zwei- und eingliedrig von blauer Farbe. Auch ein zwei- und eingliedriges Chrom-Kalisalz mit 8aq von rother Farbe ist bekannt. — Die Doppeloxalate von Kali oder Ammoniak und von Zinnoxid, Kupferoxyd, Uranoxyd, Antimonoxyd, Beryllerde sind lösliche Salze.

Oxalsaures Methyl, $(\text{CH}^3)^2\text{C}^2\text{O}^4$, aus Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure, krystallisirt zwei- und eingliedrig, schmilzt bei 51° , siedet bei 162° und löst sich in Wasser.

Oxalsaures Aethyl (Oxaläther), $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{C}^2\text{O}^4$, wird ebenso durch Destillation von Oxalsäure mit Schwefelsäure und Alkohol erhalten. Flüssig, schwach riechend, von 1,082 V. G., bei 186° siedend, in Wasser nicht löslich, durch dasselbe aber in Alkohol und Oxalsäure zersetzbar. Seine alkoholische Lösung giebt mit einer solchen von Aetzkali einen Niederschlag von dem Kalisalz der Aetheroxalsäure, $(\text{H}, \text{C}^2\text{H}^5)\text{C}^2\text{O}^4$, welche im freien Zustande sehr unbeständig ist. — Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther entsteht die Aethylverbindung der Desoxalsäure, $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^9$, welche sich beim Erhitzen in Traubensäure und Kohlensäure zerlegt; schon die wässerige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen in erstere und in Glyoxylsäure, $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3$.

Propylen. C^3H^6 .

Propylen ist ein dem Aethylen ähnliches durch Druck condensirbares Gas, welches sich neben jenem bei der Zersetzung vieler Verbindungen bildet.

Propylenalkohol (Propylglycol), $\text{H}^2.\text{O}^2.(\text{C}^3\text{H}^6)$, bildet

sich aus dem Bromid ähnlich wie Aethylenalkohol. Dickflüssig, bei 188° siedend, in Wasser löslich. Durch Jodwasserstoff wird er in Propylalkohol verwandelt. — Propylenoxyd, C^3H^6O , ist eine bei 35° siedende Flüssigkeit.

Als Oxydationsprodukt des Propylenalkohols $C^3H^8O^2$ erscheint die Milchsäure $C^3H^6O^3$, isomer mit dem Aldehyd der Ameisensäure, als weiteres die Brenztraubensäure $C^3H^4O^3$ und die Malonsäure $C^3H^4O^4$.

Milchsäure, $H^2.O^2.(C^3H^4O)$, bildet sich durch Oxydation des Propylenalkohols mit Hülfe von Platinschwarz, vor allem aber beim Sauerwerden der Milch, durch eine Art Gährung des Milchzuckers. Auch die übrigen Zuckerarten gehen durch gewisse Fermente (alten Käse) bei T. über 20° in Milchsäure über und sie lässt sich auf diese Art aus Rohrzucker darstellen, wenn durch Zusatz eines Oxyds (Kalk, Zinkoxyd) die Säure sofort neutralisirt wird. Aus milchsaurem Zink lässt sie sich dann durch Schwefelwasserstoff isoliren. In sauer gewordenen Pflanzensäften (Sauerkohl), in thierischen Flüssigkeiten (Magensaft) ist sie vorhanden. Sie bildet eine syrupdicke Flüssigkeit von 1,215, löst sich leicht in Wasser und bildet lösliche Salze. Gleichwie in der Glycolsäure lässt sich 1 At. H der Säure leicht durch Metalle ersetzen, sie ist also gleich jener eigentlich monohydrisch; das zweite At. ist aber leicht durch Alkohol- oder Säureradikale vertretbar (Aethyl-Acetylmilchsäure).

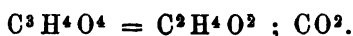
In ihren Eigenschaften sehr ähnlich, in ihren Salzen indess verschieden ist die aus Fleisch durch Ausziehen mit Wasser dargestellte Fleischmilchsäure, welche durch Oxydation eines isomeren Propylenalkohols entsteht, und deren Constitution anders gedacht wird.

Beim Erhitzen treten aus 2 Mol. Milchsäure successiv die Elemente von 1 und 2 Mol. Wasser aus, wodurch die Körper $C^6H^{10}O^5$ und $C^6H^8O^4$ oder $C^3H^4O^2$ entstehen, die man Milchsäureanhydrid und Lactid nennt und die durch Wasser wieder in die Säure zurückgehen.

Brenztraubensäure, $C^3H^4O^3$, entsteht bei der trocknen Destillation der Trauben- und Weinsäure, und auch durch Oxydation der Milchsäure. Flüssig, von stechendem Geruch, bei 165° siedend, ist eine monohydrische Säure und liefert

gut krystallisirende, aber auch amorphe Salze. Durch Oxydation wird sie zu Oxalsäure, durch Wasserstoff zu Milchsäure.

Malonsäure, $C^3H^4O^4$, ist das Oxydationsprodukt der Fleischmilchsäure; auch entsteht sie durch Oxydation der Aepfelsäure mittelst Chromsäure. Krystallisirt, löst sich in Wasser, und ist eine dihydrische Säure. Bei 140° schmilzt sie und zersetzt sich bald darauf in Essigsäure und Kohlensäure.



Butylen. C^4H^8 .

Man kennt einen Butylenalkohol (Butylglycol) $C^4H^{10}O^2$.

Unter den Säuren, welche 4 At. Kohlenstoff enthalten, und sich hier anreihen, nennen wir die

Bernsteinsäure, $C^4H^6O^4$, welche sich im Bernstein findet, bei der Weingährung entsteht, durch Behandlung von Aepfelsäure und Weinsäure mit Jodwasserstoff oder durch eine Gährung des rohen äpfelsauren Kalks mittelst faulendem Käse erhalten werden kann, und bei Behandlung von Aethylencyanid mit Aetzkali neben Ammoniak sich bildet. Zweigliedrige Krystalle, bei 180° schmelzend, in 5 Th. Wasser löslich. Sie ist dihydrisch, $H^2.O^2.(C^4H^4O^2)$, giebt meist lösliche Salze, und wird bei ihrem Siedepunkt, 235° , in Wasser und festes Anhydrid, $C^4H^4O^3$, zersetzt.

Amylen. C^5H^{10} .

Amylen wird aus Amylalkohol ebenso erhalten, wie Aethylen aus Aethylalkohol. Bei 35° siedende Flüssigkeit.

Amylenalkohol (Amylglycol), $C^5H^{12}O^2$, sowie hierher gehörige Säuren, z. B. Valerolactinsäure, $C^5H^{10}O^3$, Lipin- und Brenzweinsäure, $C^5H^8O^4$, sind bekannt, welche letztere beim Erhitzen der Weinsäure und aus Propylencyanid erhalten wird.

Die Reihe der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} setzt sich noch weiter fort, und enthält flüssige und feste Körper, deren viele bei der trocknen Destillation organischer Körper entstehen, daher sie sich in dem Theer und den Gasen finden. Hierher

gehören auch die Kohlenwasserstoffe des Steinöls und des Paraffins.

Aepfelsäure. Weinsäure. Citronensäure.

Diese drei Säuren sind die wichtigsten Pflanzensäuren, stehen aber auch mit den zuvor abgehandelten in bestimmter Beziehung. Namentlich vergleichen sich

Bernsteinsäure	$C^4H^6O^4$
Aepfelsäure	$C^4H^6O^5$
Weinsäure	$C^4H^6O^6$

so dass die Constitution dieser Säuren, d. h. ihrer Radikale eine sehr ähnliche ist.

Aepfelsäure, $C^4H^6O^5$, findet sich in vielen sauren Früchten; bildet sich beim Kochen von Brombernsteinsäure mit Wasser und Silberoxyd. Krystallisirt undeutlich, zieht Wasser an und zerfließt. Ihre Auflösung ist optisch linksdrehend, doch giebt es auch eine optische inactive Säure (aus ebensolcher Asparaginsäure), wozu die aus Bernsteinsäure zu gehören scheint. Sie schmilzt bei 100° , und ist dihydrisch, $H^2.O^2.(C^4H^4O^3)$.

Das saure äpfelsaure Ammoniak, $(H, Am)C^4H^4O^5$, der gewöhnlichen Säure krystallisirt wasserfrei zweigliedrig, hemimorph und vielleicht auch hemiedrisch, das der optisch inactiven mit 1 Mol. Wasser zwei- und eingliedrig.

Die Bildung von Bernsteinsäure aus Aepfelsäure s. S. 296, desgleichen der Malonsäure S. 296.

Bei 150° zersetzt sie sich in Wasser und Fumarsäure, $C^4H^4O^4$, welche in Fumaria und anderen Pflanzen vorkommt. Krystallisirbar, etwas schwer löslich, dihydrisch. Verwandelt sich bei 200° in die isomere aber leicht lösliche Maleinsäure, welche bei 130° schmilzt, und wieder in Fumarsäure zurückgeführt werden kann. Beide geben mit Wasserstoff im Entstehungsmoment Bernsteinsäure.

Weinsäure, $C^4H^6O^6$, gleichfalls in Früchten sehr verbreitet. Das aus dem Wein sich abscheidende zweifach weinsaure Kali, der Weinstein, wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt, mit Chlorcalcium gefällt, und der weinsaure Kalk mit Wasser und Schwefelsäure digerirt. Sie bildet sich neben

Schleimsäure beim Behandeln von Milchzucker mit Salpetersäure, und aus Dibrombernsteinsäure durch Kochen mit Wasser und Silberoxyd. Sie krystallisirt zwei- und eingliedrig hemimorph, vielleicht auch hemiedrisch, löst sich leicht in Wasser, und dreht in dieser Lösung die Polarisationsebene nach rechts. Sie ist dihydrisch, $H^2 \cdot O^2 \cdot (C^4 H^4 O^4)$, und bildet normale und saure Salze.

Weinsaures Kali. Das normale, $K^2 C^4 H^4 O^6$, ist leicht löslich, krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zwei- und eingliedrig, hemiedrisch und hemimorph. Das saure, $HKC^4 H^4 O^6$ ist der Weinstein (Cremor tartari), krystallisirt zweigliedrig, mit Neigung zur Hemiedrie, löst sich erst in 250 Th. kalten Wassers auf. Aehnlich verhalten sich die Ammoniaksalze, welche mit jenen isomorphe Mischungen bilden.

Weinsaures Kali-Natron (Seignette-Salz), bildet als $(K, Na)C^4 H^4 O^6 + 4aq$ zweigliedrige hemiedrische Krystalle, und ist isomorph mit $(Am, Na)C^4 H^4 O^6 + 4aq$. — Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein), $K(SbO)C^4 H^4 O^6 + aq$, durch Digestion von Weinstein mit Wasser und antimoniger Säure, krystallisirt zweigliedrig hemiedrisch, löst sich in 15 Th. kalten Wassers auf, und ist ein wichtiges Arzneimittel. In der Wärme geht zuerst das Krystallwasser, dann noch ein Mol. Wasser fort, so dass $KSbC^4 H^2 O^6$ bleibt, welches mit Wasser das Salz wieder bildet. — Die Auflösungen der weinsauren Salze drehen die Polarisationsebene rechts.

Aus Traubensäure erhält man, neben der gewöhnlichen (Rechtsweinsäure) die Linksweinsäure, welche für sich und in ihren Salzen dieselbe Form und Zusammensetzung, jedoch den entgegengesetzten optischen Charakter hat.

Traubensäure, isomer der Weinsäure, und zwar aus gleich vielen Mol. von Rechts- und Linksweinsäure bestehend. Diese Spaltung erfolgt unter verschiedenen Umständen, z. B. wenn das Doppelsalz von Kali (oder Ammoniak) und Natron anschiesst; die Hälfte der Krystalle besteht aus rechtsweinsaurem, die Hälfte aus linksweinsaurem Salze. An diesen Krystallen, gleichwie an denen der aus ihnen dargestellten Säuren ist die Hemiedrie und der optische Charakter der entgegengesetzte.

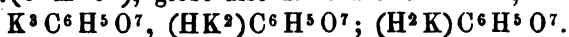
Die Traubensäure selbst findet sich als saures Kalisalz neben rechtswinsäurem Salz in manchen Weinsorten. Sie bildet sich beim Erhitzen von weinsäurem Cinchonin und aus Desoxalsäure (S. 294).

Sie krystallisirt bei 70° oder auf Zusatz von Schwefelsäure wasserfrei, bei gewöhnlicher T. mit 1 Mol. aq in verwitternden Krystallen, deren Form in beiden Fällen eine eingliedrige ist. Sie ist minder leicht löslich als Weinsäure, optisch indifferent, und fällt die Gypsauflösung.

Es scheint nicht ausgemacht, ob die optisch unwirksame Säure aus Dibrombernsteinsäure Traubensäure oder eine optisch inactive Weinsäure ist.

Die Weinsäure wird durch Jodwasserstoff zu Apfelsäure und Bernsteinsäure. Sie erfährt durch höhere T. Veränderungen, wobei sich isomere, aber zerfliessliche Säuren, auch das Anhydrid, bilden sollen. Bei der trocknen Destillation der Weinsäure und der Traubensäure erzeugen sich mehrfache Produkte, darunter flüssige Brenztraubensäure, $C^3H^4O^3$, (S. 295), und feste Brenzweinsäure, $C^1H^8O^4$ (S. 296).

Citronensäure, $C^6H^8O^7$, in den Früchten der Gattungen Citrus, Ribes, Rubus, Vaccinium u. s. w. Wird aus Citronensaft ähnlich wie Weinsäure erhalten. Sie krystallisirt mit 1 Mol. aq zweigliedrig, aus heisser Lösung mit der Hälfte des Wassers, löst sich leicht und giebt mit Kalkwasser erst beim Erhitzen einen Niederschlag. Sie ist trihydriech, $H^3.O^3.(C^6H^5O^4)$, giebt also z. B. drei Kalisalze,



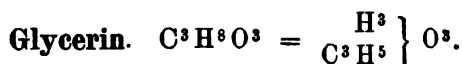
Unter den Ammoniaksalzen giebt es aber auch ein eingliedrig krystallisirtes, $H^3Am^3C^{12}H^{10}O^{14}$. Das Silbersalz zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser.

Ueber 150° erhitzt, zerlegt sich die Citronensäure in Wasser und Aconitsäure, $C^6H^6O^6$, die auch in Aconitum-Arten vorkommt. Eine krystallinische, leichtlösliche trihydriechische Säure, welche bei weiterem Erhitzen in Kohlensäure und zwei isomere Säuren, Citracon- und Itaconsäure, $C^5H^6O^4$, zerlegt wird. Die letztere krystallisirt zweigliedrig, ist etwas schwerlöslich, dihydriech, zerlegt sich beim Erhitzen in Wasser und das ölige Anhydrid $C^5H^4O^3$ der Citraconsäure, und lässt sich durch Wasserstoff in Brenzweinsäure verwandeln.

— Die Citraconsäure ist fest, zerfliesslich, schmilzt und geht bei 100° in Itaconsäure über. Gegen Wasserstoff verhält sie sich wie diese.

C. Trihydrische Alkohole und Säuren.

Bis jetzt kennt man nur ein Glied dieser Reihe, das Glycerin.



Die Fette sind Glycerinverbindungen, in welchen 3 At. Wasserstoff des Glycerins durch das Radikal einer Fettsäure ersetzt sind (S. 285). Wird ein Fett mit einer starken Basis, z. B. einem Alkali, behandelt (verseift), so entsteht fettsaures Alkali und das Glycerin wird frei. Bei Anwendung von Bleioxyd bildet sich eine unlösliche Bleiseife (Bleipflaster), das Glycerin findet sich dann im Wasser aufgelöst. Es wird auch durch Behandlung der Fette mit überhitzten Wasserdämpfen gewonnen, und bildet sich in geringer Menge bei der Wein-gährung. Syrupdicke Flüssigkeit von süßem Geschmack (Oel-süss), V. G. 1,28, leicht löslich auch in Alkohol, nur im luft-leeren Raum oder mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig.

Die 3 At. Wasserstoff des Glycerins können ganz oder theilweise durch Säureradikale ersetzt werden; hierdurch entstehen zusammengesetzte Aether, zu welchen die Fette gehören, aber ebenso auch der salpetrigsaure Glycerin-äther oder das Nitroglycerin, $\left. \begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^5 \\ 3\text{NO}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^3$, durch Behand-lung von Glycerin mit Salpetersäure und Schwefelsäure, ein dickflüssiger Körper, durch Stoss heftig detonirend, welcher als Sprengmaterial angewendet wird.

Durch Chlorwasserstoff werden im Glycerin ein, zwei oder drei At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt, es entstehen drei Chlorhydrine:



Flüssigkeiten, deren erste durch Natriumamalgam in Propyl-enalkohol verwandelt wird.

Glycerin wird durch Jodwasserstoff zu (Iso)Propylalkohol und Propyljodid. Durch gelinde Oxydation liefert es die monohydrische Glycerinsäure $C^3H^6O^4$.

Anhang. Allyl. Acetylen.

Dieselbe Verbindung, C^3H^5 , welche im Glycerin ein dreiwerthiges Radikal darstellt, tritt unter Umständen einwerthig auf und heisst dann Allyl. Es bildet dann einen monohydrischen Alkohol und eine Reihe von Verbindungen, welche denen der einwerthigen Radikale C^aH^{2a+1} analog sind, und sich meist durch ihren heftigen Geruch auszeichnen.

Allylalkohol, $C^3H^6O = H.O.(C^3H^5)$, entsteht aus oxalsaurem Allyl und Ammoniak neben Oxamid. Flüchtig, von stechendem Geruch, bei 103° (92°) siedend, in Wasser löslich. Er ist isomer dem Aceton und Propylaldehyd.

Allyläther, $(C^3H^5)^2O$, aus Jodallyl und Silberoxyd; flüssig, siedet bei 82° , ist unlöslich in Wasser.

Jodallyl, $C^3H^5.J$, wird aus Glycerin und Jodphosphor erhalten, und ist eine senfartig riechende Flüssigkeit von $1,79$, bei 101° siedend. Durch Behandlung mit Natrium entsteht daraus flüssiges bei 59° siedendes Diallyl, C^6H^{10} .

Schwefelcyanallyl, $C^3H^5.CNS$, aus dem vorigen und Schwefelcyankalium darstellbar, ist isomer dem Senföl, welches aus dem schwarzen Senf, nach Auspressen des fetten Oels, durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, wobei es sich aus gewissen Bestandtheilen durch einen der Gährung ähnlichen Process bildet. Von sehr heftigem Geruch, blasenziehend, V. G. $1,01$, Siedep. 150° , unlöslich in Wasser. (Vgl. Schwefelcyanäthyl S. 271).

Schwefelallyl, $(C^3H^5)^2S$, aus Jodallyl und Schwefelkalium, ist das Knoblauchöl. Von durchdringendem Geruch; Sied. 140° .

Auch der Allylalkohol liefert durch Oxydation ein Aldehyd und eine Säure. Jenes ist das Acrylaldehyd (Acrol, Acrolein), C^3H^4O , diese die Acrylsäure, $C^3H^4O^2$. Das erstere, dessen Bildung beim Erhitzen von Glycerin und Fetten der heftige Geruch verräth, der den Namen veranlasst

hat, ist flüssig, leichter als Wasser, und siedet bei 52°. Es reducirt Silbersalze und oxydirt sich schon an der Luft zu Acrylsäure. Mit Natriumamalgam giebt es nicht Allylalkohol C^3H^6O , sondern Propylalkohol C^3H^8O . — Die Acrylsäure $C^3H^4O^2$ gleicht in ihren äusseren Eigenschaften der Essigsäure, siedet bei etwa 100°, ist monohydrisch, und wird durch Wasserstoff (Natriumamalgam) zu Propionsäure $C^3H^6O^2$.

Die analoge Crotonsäure $C^4H^6O^2$, monohydrisch, im fetten Oel von Croton Tiglium enthalten, und aus Cyanallyl durch HKO darstellbar, und das Crotonaldehyd C^4H^6O werden hier nur kurz erwähnt.

Die Acrylsäure ist das erste Glied einer homologen Reihe von Säuren $C^nH^{2n-2}O^2$, unter denen die Crotonsäure und auch die Oelsäure $C^{18}H^{34}O^2$ stehen, und die eine Nebenreihe der Fettsäuren darstellen. Die betreffenden Alkohole sind meist unbekannt.

Die Glieder der Acrylsäurereihe enthalten C:H in gleichem Verhältniss wie gewisse früher betrachtete Säuren; z. B.

Acrylsäure	$C^3H^4O^2$	Crotonsäure	$C^4H^6O^2$
Brenztraubensäure	$C^3H^4O^3$	Bernsteinsäure	$C^4H^6O^4$
Malonsäure	$C^3H^4O^4$	Aepfelsäure	$C^4H^6O^5$
		Weinsäure	$C^4H^6O^6$

Die zum Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe C^3H^4 , C^4H^6 , also allgemein C^nH^{2n-2} , bilden die Acetylenreihe, und verhalten sich zu den einwerthigen Radikalen C^nH^{2n-1} ebenso, wie die zweiwerthigen Radikale C^nH^{2n} zu den einwerthigen C^nH^{2n+1} ; z. B.

$(C^2H^4)''$	und $(C^2H^5)'$
Aethylen	Aethyl
$(C^3H^4)''$	und $(C^3H^5)'$
Allylen	Allyl.

Acetylen, C^2H^2 , entsteht direkt aus beiden Elementen, wenn der elektrische Flammbogen zwei Kohlenspitzen in Wasserstoffgas verbindet. Es bildet sich ferner, wenn Aether- oder Alkoholdampf durch glühende Röhren tritt, überhaupt bei der unvollkommenen Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen. Sein Vorkommen im Leuchtgas wurde erwähnt (S. 114). Auch durch die Wirkung von Wasser auf Kohlenstoffcalcium kann man es erhalten. Gas von eigenthümlichem Geruch;

V. G. = 13, löst sich in Wasser, brennt mit leuchtender Flamme. Giebt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen rothen sehr explosiven Niederschlag, einen ähnlichen weissen in Silberlösungen. Aus diesen Verbindungen entwickelt Chlorwasserstoffsäure Acetylen; mit Ammoniak und Zink liefern sie Aethylen. Der Wasserstoff des Acetylens lässt sich durch Kalium ersetzen, so dass schwarze Körper, C^2HK und C^2K^2 entstehen, welche das Wasser mit Heftigkeit zersetzen und Acetylen wieder erzeugen.

Aus Brompropylen und Natriumäthyl entsteht das dem vorigen höchst ähnliche Allylen, C^3H^4 , aus Brombutylen das Crotonylen C^4H^6 u. s. w.

D. Polyhydrische Alkohole.

Als tetrahydrischer Alkohol wird der Erythrit, als hexahydrischer der Mannit betrachtet, mit anderen Worten: diese Verbindungen verhalten sich ähnlich den Alkoholen und gehen bei der Oxydation in eigenthümliche Säuren über.

Erythrit, $C^4H^{10}O^4$. Aus einer Flechte, *Roccella tinctoria*, wird eine Säure, Erythrinsäure, gewonnen, und aus dieser entsteht durch Kochen mit Barytwasser Erythrit (Erythroglucin), viergliedrige pyramidal-hemiedrische Krystalle, von süsslichem Geschmack, in Wasser und Alkohol leicht löslich und bei 120° schmelzend. Er lässt sich als $H^4.O^4.(C^4H^6)$ betrachten. Durch Salpetersäure entsteht aus ihm $\left. \begin{matrix} C^4H^6 \\ 4NO^2 \end{matrix} \right\} O^4$, der salpetersaure Aether, Nitroerythrit, ein krystallisirter, gleich dem Nitroglycerin heftig detonirender Körper. — Durch Jodwasserstoff erhält man aus Erythrit Isobutyljodid.

Bei der Oxydation mittelst Platinschwarz verwandelt er sich in Erythrinsäure (Erythroglucinsäure) $C^4H^8O^5$, durch Salpetersäure in Oxalsäure, statt deren man Weinsäure $C^4H^6O^6$ erwarten sollte.

Mannit, $C^6H^{14}O^6$. In der Manua, dem aus *Fraxinus Ornus* ausfliessenden Saft, im Sellerie u. s. w. ist ein krystallisirbarer Körper von süssem Geschmack enthalten, der Mannit, welcher auch bei der Gährung des Zuckers entsteht.

Er ist leicht löslich, schmilzt bei 166°, ist aber nicht flüchtig. Mittelst faulendem Käse lässt er sich in Gährung versetzen, wobei Milch-, Butter-, Essig- und Kohlensäure, selbst Alkohol entstehen. Gewisse Zuckerlösungen liefern mit Natriumamalgam Mannit, und umgekehrt kann letzterer durch Oxydation zu Zucker werden:



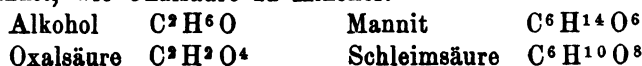
In mancher Hinsicht verhält sich der Mannit wie ein hexahydrischer Alkohol, $C^6H^8\overset{H^6}{\underset{O^6}{\text{}}}$.

Durch Salpetersäure entsteht aus ihm der salpetersaure Aether, Nitromannit, $C^6H^4\overset{NO^2}{\text{}}\}O^6$, ein krystallisirter, explosiver Körper. — Durch Jodwasserstoff wird er zu Caproyljodid, $C^6H^{13}J$, aus welchem durch Silberoxyd (sekundärer) Caproylalkohol sich bildet.

Mittelst Platinschwarz lässt sich der Mannit in Mannitsäure $C^6H^{12}O^7$ verwandeln; Salpetersäure liefert Oxalsäure.

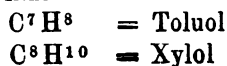
Ein dem Mannit gleich zusammengesetzter Körper, Dulcit (Melampyrit, Dulcose) soll dasselbe chemische Verhalten zeigen. — Verwandt sind Quercit und Pinit, $C^6H^{12}O^5$.

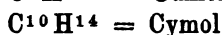
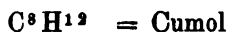
Die bei Behandlung von Zucker und Gummi mit Salpetersäure entstehenden dihydrischen Säuren, Zuckersäure und Schleimsäure, beide $C^6H^{10}O^8$ verhalten sich zum Mannit, wie Oxalsäure zu Alkohol:



III. Gruppe der aromatischen Verbindungen.

Man bezeichnet mit diesem Namen eine grosse Zahl von Verbindungen, welche sich durch einen relativ grösseren Kohlenstoffgehalt von denen der Alkoholgruppe unterscheiden. Der Ausgangspunkt ist der Kohlenwasserstoff C^6H^6 , das Benzol. Von ihm aus setzt sich die Reihe fort:

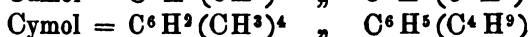
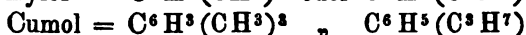
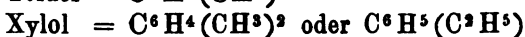




Alle bilden mithin die homologe Reihe



Man pflegt diese Kohlenwasserstoffe als Derivate des Benzols zu betrachten, in welchem Wasserstoff durch Alkoholradikale vertreten ist, z. B.



Sie wären danach Benzol, in welchem 1—4 At. Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, oder es wäre im Benzol stets nur 1 At. Wasserstoff ersetzt, und der Rest C^6H^5 = Phenyl mit CH^3 = Methyl, C^2H^5 = Aethyl, C^3H^7 = Propyl oder C^4H^9 = Butyl verbunden.

Die Isomerie ist in diesem Gebiet von der grössten Bedeutung, allein es ist für den vorliegenden Zweck ausreichend, weiterhin nur einige Andeutungen davon zu geben.

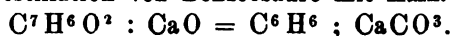
Ebenso wie die mono- und dihydrischen Alkohole gleichsam als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ mit 1 oder 2 At. Sauerstoff erscheinen, so gehen aus den Kohlenwasserstoffen $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ und 1 oder 2 At. Sauerstoff die Phenole hervor, welche gewisse Analogieen mit den Alkoholen zeigen und auch zum Theil als solche bezeichnet werden (Phenol, Kressol, Thymol). Mit 3 At. Sauerstoff dagegen entstehen Säuren (Pyrogallus — Oxybenzoesäure etc.). Durch Oxydation jener alkoholähnlichen Körper entstehen Säuren, gerade so wie aus den eigentlichen Alkoholen, d. h. durch Verlust von 2 At. H und Aufnahme von 1 At. O.

Benzol C^6H^6 .

Wird der Dampf von Acetylen C^2H^2 (S. 302) fast zum Glühen erhitzt, so treten 3 Mol. zu 1 Mol. Benzol zusammen.

Das Benzol findet sich unter den Produkten der trocknen Destillation der Steinkohle (im Theer und im Gase), der Braunkohlen, des Holzes und Torfes und vieler anderen organischen Körper. Man gewinnt es aus den leichten, flüchtigsten

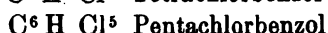
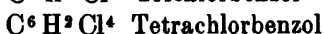
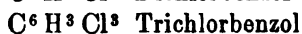
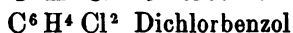
Theerölen durch wiederholte Destillation. Rein erhält man es durch Destillation von Benzoesäure mit Kalk.



Benzoessäure

Das Benzol krystallisirt bei 0°, wird bei 8° flüssig, bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, deren V. G. = 0,9 (0°) oder 0,85 (15°) ist, und welche bei 82° siedet. Sein Gas-V. G. ist 39. Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich in Alkohol und ist selbst ein Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, Fette, Harze u. s. w. Es ist sehr entzündlich und brennt mit stark russender Flamme.

Chlorverbindungen des Benzols. Das Benzol verbindet sich direkt mit einem, 2 und 3 Mol. Chlor, aber bei Gegenwart von etwas Jod entstehen Substitutionsprodukte.

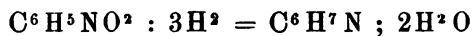


und zuletzt



Die erste dieser Verbindungen ist flüssig, die übrigen sind feste schmelzbare Körper; C^6Cl^6 schmilzt erst bei 126° und siedet bei 326°.

Nitrobenzol. — Durch Behandlung von Benzol mit rauchender Salpetersäure bildet sich Nitrobenzol, welches durch Wasser abgeschieden wird. Eine gelbe Flüssigkeit von Bittermandelgeruch (daher es statt des Bittermandelöls vielfach zu Parfümerien benutzt wird), süßem Geschmack, V. G. 1,2, in der Kälte erstarrend und bei 220° siedend. Es ist $\text{C}^6\text{H}^5(\text{NO}^2)$. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol löslich. Durch reducirende Mittel wird es in Anilin verwandelt:



Daher wird es zur Darstellung des Anilins (s. dieses) im Grossen dargestellt.

Bei längerer Wirkung der Salpetersäure entsteht Dinitrobenzol, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)^2$, feine bei 86° schmelzende Krystalle, welche in Wasser fast unlöslich sind. Durch reducirende Substanzen liefert es Nitranilin.

Phenol (Phenylalkohol, Carbonsäure) C^6H^6O .

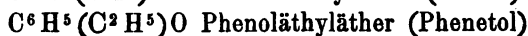
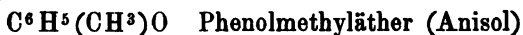
Findet sich in dem Theer der Steinkohlen, des Holzes u. s. w. und zwar macht es einen Theil der schweren Theeröle aus. Werden dieselben mit Kalilauge behandelt, so geht es mit dem Kali eine Verbindung ein, wird dadurch von den übrigen Oelen getrennt, und aus jener Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden. Es entsteht ferner durch Erhitzen der Salicylsäure. Es krystallisirt, falls es wasserfrei ist, hat einen durchdringenden Geruch, einen brennenden Geschmack, zieht auf der Haut Blasen und ist sehr giftig. Es schmilzt bei 37° und siedet bei 184° . Das V. G. des festen ist 1,066. Im reinen Zustande ist es luftbeständig. Es löst sich in 20 Th. Wasser von 20° , leichter in Essigsäure, leicht in Alkohol. Erhitzt, lässt es sich entzünden und brennt mit russender Flamme. Seine Auflösung wird als fäulnisswidriges und Desinfectionsmittel viel benutzt.

Im Phenol kann 1 At. Wasserstoff durch einfache und zusammengesetzte Radikale ersetzt werden.

Löst man es in Kali- oder Natronlauge auf, so entstehen Phenylate von K oder Na,



Ebenso kennt man Verbindungen, in welchen Alkoholradikale die Stelle des H vertreten:



Selbst ein Ersatz durch C^6H^5 findet statt, oder es giebt eine Verbindung, welche sich zum Phenol verhält, wie die Aether zu ihren Alkoholen, $(C^6H^5)^2O$ Phenoläther (Phenyläther), eine durch Erhitzen von benzoesaurem Kupfer entstehende Substanz von angenehmem Geruch, welche bei 28° schmilzt, und bei 246° siedet.

Sodann wird das Wasserstoffatom ebensogut durch Säureradikale ersetzt.

Hierher gehören zunächst die Nitrophenole, welche durch die Einwirkung von Salpetersäure entstehen.

Nitrophenol, $C^6H^5(NO^2)O$, krystallisirend, ist gelb, schmilzt bei 45° und siedet bei 214° , riecht aromatisch und

schmeckt süß, löst sich wenig in Wasser. Eine isomere Modification ist weiss aus wässriger, bräunlich aus alkoholischer Lösung, schilzt bei 110° , aber schon unter heissem Wasser. Beide sind Säuren und geben orangegelbe Salze.

Dinitrophenol $C^6H^4(NO^2)^2O$, bildet fast weisse Krystalle, schmilzt bei 114° , ist in Wasser nicht, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich. Es ist eine stärkere Säure und bildet gelbe Salze.

Trinitrophenol (Pikrinsäure) $C^6H^3(NO^2)^3O$ entsteht auch aus Indigo, Salicin, Anilin, Aloe, Seide, Wolle, gewissen Harzen durch Salpetersäure. Gelbe zweigliedrige Krystalle von sehr bitterem Geschmack, schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Detonirt bei raschem Erhitzen. Es ist eine noch stärkere Säure, liefert gelbe oder rothe Salze, welche beim Erhitzen oder durch einen Schlag heftig detoniren. Das pikrinsäure Kali $K.O.C^6H^2(NO^2)^3$ und das Ammoniaksalz sind isomorph, und das erste ist schwerer löslich als die meisten anderen.

Die Auflösungen der Säure und ihrer Salze sind intensiv gelb gefärbt. Sie dienen zum Färben von Seide und Wolle.

Phenolschwefelsäure, $C^6H^6SO^4$, durch Vermischen beider entstehend, eine monohydrische Säure, entspricht den Aethersäuren.

Essigsäures Phenol, $\left. \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix} \right\} O$, aus Phenol und Acetylchlorid, riecht angenehm, siedet bei 190° , und entspricht den Essigsäure-Aethern.

Durch Behandlung von Phenol mit Chlor lassen sich 1 bis 5 At. H durch letzteres ersetzen, also von C^6H^5ClO bis zu C^6HCl^5O . Es entstehen Chlorphenole, zum Theil in isomeren Modificationen.

Phenyl, $C^{12}H^{10}$. Aus Phenyläther und Schwefelsäure oder Bromphenol und Natrium erhält man farblose Krystalle, welche bei 70° schmelzen und bei 245° destilliren. Sie sind in Wasser löslich. In dieser Verbindung lassen sich 2 At. H durch Brom oder die Nitrogruppe ersetzen, so dass $C^{12}H^8(NO^2)^2 =$ Dinitrophenyl entsteht.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass das Phenol in vieler

Hinsicht dem Alkohol analog ist, und demgemäss als ein monohydrischer Phenylalkohol $\text{H.O.C}^6\text{H}^5$ betrachtet werden kann. Dennoch sind wesentliche Unterschiede nicht zu verkennen. So die Bildung der Substitutionsprodukte durch Salpetersäure. Ferner bildet es durch Oxydation kein Aldehyd und keine Säure.

Durch Erhitzen mit feinertheiltem Zink wird das Phenol in Benzol verwandelt, indem ihm der Sauerstoff entzogen wird.

Es giebt noch mehrere Verbindungen, welche sich ihm ähnlich verhalten, und daher Phenole heissen.

Hydrochinon. Brenzcatechin. Resorcin. $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2$.

Wie sich der monohydrische Aethylalkohol $\text{H.O.C}^2\text{H}^5$ zum dihydrischen Aethylalkohol $\text{H}^2.\text{O}^2.\text{C}^2\text{H}^4$ verhält, so das Phenol $\text{H.O.C}^6\text{H}^5$ zu der Verbindung $\text{H}^2.\text{O}^2.\text{C}^6\text{H}^4$. Diese letztere existirt in Gestalt der drei genannten isomeren Körper.

Hydrochinon. Es bildet sich bei der trocknen Destillation von Chinasäure oder durch Behandlung von Chinon mit schwefliger Säure. Farblose Krystalle, welche bei 177° schmelzen, sich in Wasser und Alkohol auflösen. An der Luft und durch oxydirende Stoffe wird es zu Chinon.

Brenzcatechin, durch Erhitzen der im Catechu, einem gerbsäurereichen, von gewissen Acacia-, Areca- und Nauclea-Arten gewonnenen Extract, enthaltenen Catechusäuren; farblose Krystalle, schmelzbar bei 112°, Sied. 240°; in Wasser und Alkohol löslich.

Resorcin, durch Schmelzen eines Gummiharzes, des Galbanum, mit Aetzkali. Krystallisirt, schmilzt bei 99°, siedet bei 271° und färbt sich an der Luft roth.

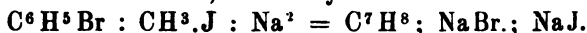
Chinon, $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$. Wird die in den Chinarinden enthaltene Chinasäure $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^6$ mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, oder wird Hydrochinon oxydirt, so entsteht Chinon. Krystallisirt, ist gelb gefärbt, riecht durchdringend, färbt die Haut braun und ist giftig. Es schmilzt bei 116°, löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol auf. Bei seiner Oxydation entsteht Oxalsäure. Durch Chlor lässt sich der Wasserstoff Atom für Atom ersetzen; das Endprodukt ist Tetra-

chlorchinon oder Chloranil, $C^6Cl^4O^2$, ein Körper, welcher auch aus Phenol, Anilin, Isatin etc. durch Chlor entsteht.

Wird Chinon nicht vollständig reducirt, oder in Lösung mit Hydrochinon zusammengebracht, so bildet sich eine Verbindung beider, Chinhydron, in schönen grünen Krystallen.

Toluol C^7H^8 .

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht beim Erhitzen des Tolu balsams und anderer Harze, bei der Destillation von Toluylsäure mit Kalk, aber er begleitet auch häufig das Benzol, findet sich also z. B. im Steinkohlentheer. Flüssig, von benzolähnlichem Geruch, V. G. 0,88 bei 5^0 , siedet bei 111^0 . Verhält sich gegen Lösungsmittel wie Benzol. Künstlich lässt es sich aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium darstellen:



Diese Bildungsweise, so wie die übrigen chemischen Beziehungen des Toluols rechtfertigen die Ansicht, es sei eine Verbindung von C^6H^5 (Phenyl oder Benzolrest) mit Methyl, $C^6H^5. CH^3$.

und sei also Benzol, in welchem 1 At. H durch CH^3 vertreten ist, Methylbenzol.

Durch Behandlung von Toluol mit Chlor entstehen zahlreiche Substitutionsprodukte. Ist 1 At. H durch 1 At. Cl ersetzt, so haben wir die Verbindung C^7H^7Cl , allein dieselbe existirt in zwei isomeren Modificationen; die eine, Chlortoluol, siedet bei 164^0 (158^0) und ist eine sehr beständige Verbindung; die andere, Chlorbenzyl, bei Anwendung von siedendem Toluol erhalten, ist viel leichter zersetzbar und siedet bei 176^0 (183^0). Ebenso verhält es sich bei den chlorreicheren Substitutionsprodukten. Man nimmt an, Chlortoluol sei $C^6H^4Cl. CH^3$, Chlorbenzyl aber $C^6H^5. CH^2Cl$, und so ähnlich die übrigen.

Nitrotoluol, $C^7H^5. NO^2$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol, existirt aber auch in mehreren isomeren Modificationen.

Wie sich das Phenol zum Benzol verhält, so die Verbindung C^7H^8O zum Toluol, daher sie zur Gruppe der Phenole überhaupt gehört. Das betreffende Glied der Reihe

heisst Cressol, und ist ein Begleiter des gewöhnlichen Phenols, eine bei 200° siedende Flüssigkeit. Isomer mit ihm ist der Benzylalkohol, aus Benzylchlorid und Aetzkali oder aus Bittermandelöl, Natriumamalgam und Wasser darstellbar, von ähnlichen physikalischen Eigenschaften. Beide Körper sind durch ihre Reactionen wesentlich verschieden; denn das Kressol giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure Nitroverbindungen, der Benzylalkohol aber ein Aldehyd (Bittermandelöl) und eine Säure (Benzoessäure); ihre Constitution ist also eine verschiedene, und man nimmt an



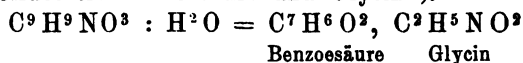
Bittermandelöl (Benzylaldehyd) $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}$. Die bitteren Mandeln enthalten einen stickstoffhaltigen Körper, welcher mit Wasser und dem gleichzeitig vorhandenen eiweissartigen Emulsin Bittermandelöl, Cyanwasserstoff und Zucker bildet. Die (durch Auspressen vom fetten Oel befreiten) bitteren Mandeln werden mit Wasser destillirt, wobei das Bittermandelöl übergeht, aber, gleich dem Wasser, Blausäure enthält. Mit saurem schwefligsaurem Kali bildet es, (gleich den meisten Aldehyden) eine feste Verbindung, aus der es durch Destillation mit Wasser und kohlensaurem Natron rein erhalten wird. Es hat den bekannten Geruch, wiegt 1,063, siedet bei 180° und löst sich in 30 Th. Wasser auf. Es ist nicht giftig. Bei seiner Oxydation liefert es Benzoessäure.

Benzoessäure $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2$ findet sich in einigen Harzen, der Benzoe und dem Storax, und wird durch Erhitzen derselben, wobei sie sublimirt, gewonnen. Ihre Bildung aus Benzylalkohol und Bittermandelöl wurde schon erwähnt. Auch aus Hippursäure lässt sie sich leicht erhalten. Sie bildet weisse fettig anzufühlende geruchlose Krystalle, schmilzt bei 120°, siedet bei 250°, verbrennt in der Hitze mit leuchtender Flamme, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Sie ist eine monohydrische Säure $\text{H.O.C}^7\text{H}^5\text{O}$, und bildet meist lösliche Salze, welche beim Erhitzen mit überschüssiger Basis Benzol liefern (S.306). — Wird Benzoylchlorid mit benzoesaurem Natron erhitzt, so geht Benzoessäure-

anhydrid $C^{14}H^{10}O^3 = (C^7H^5O)^2$. O über, bei 42° schmelzend, und in Wasser unlöslich.

Durch Erhitzen von Benzoesäure mit Phosphorpentachlorid bildet sich Benzoylchlorid $C^7H^5O.Cl$, eine Flüssigkeit von starkem Geruch, bei 196° siedend, und mit Wasser Benzoe — und Chlorwasserstoffsäure gebend. Wird aber Benzylalkohol mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so entsteht Benzylchlorid C^7H^7Cl , welches sich zu jenem verhält wie Aethylchlorid zu gewöhnlichem Alkohol.

Hippursäure $C^9H^9NO^3$, im Harn der Pflanzenfresser (Pferde), auch im menschlichen, in grösserer Menge bei Harnruhr. Benzoesäure, Bittermandelöl, Zimmtsäure verwandeln sich im Organismus in diese Säure. Man stellt sie durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu eingedampften Pferde- oder Kuhharn dar, wobei sie herauskrystallisirt. Zweigliedrige Krystalle, sehr schwerlöslich in Wasser, schmelzbar, zersetzt sich aber in höherer Temperatur, wobei Cyanwasserstoffsäure, Benzoesäure etc. entstehen. Sie ist monohydrisch und liefert meist lösliche Salze. Mit Säuren oder Alkalien gekocht, bildet sie Benzoesäure und Glycin*).



Daher die Darstellung von Benzoesäure aus Hippursäure (S. 311.)

Wie sich Hydrochinon etc. zum Benzol, so verhält sich die Verbindung $C^7H^8O^2$ zum Toluol. Gleichwie aber schon C^7H^8O als Kressol und Benzylalkohol isomere Körper sind, so entsteht durch weiteren Zutritt von 1 At. Sauerstoff eine noch grössere Zahl solcher Isomeren. Wir nennen unter ihnen nur das Orcin und Saligenin.

Orcin. In gewissen Flechten (Roccella- und Lecanora-Arten) finden sich Bestandtheile, aus denen das Orcin entsteht, z. B. wenn man die Flechten mit Kalkmilch kocht, und den Kalk durch Kohlensäure abscheidet. Es krystallisirt mit 1 Mol. aq. zwei- und eingliedrig, schmeckt süss, schmilzt bei 58° und siedet bei 290° . Durch Chlorkalk wird es roth, durch Ammoniak wird es an der Luft in braunrothes Orcein

*) Früher Leimzucker, aus Leim und Schwefelsäure darstellbar, aus chloressigsaurem Ammoniak (S. 277) sich bildend, eine süssschmeckende Substanz, wird als Amidoglycolsäure betrachtet.

$C^7H^7NO^3$ verwandelt, welches in der Orseille, einem rothen Farbstoff aus jenen Flechten, enthalten ist, und mit Alkalien intensiv rothe Verbindungen giebt. Auch das Lakmus ist eine hierher gehörige Substanz.

Saligenin (Salicylalkohol). Das in der Weidenrinde enthaltene Salicin liefert mit dem Emulsin der Mandeln Zucker und Saligenin, einen krystallisirten Körper, der bei 82° schmilzt, bei 100° sublimirt, sich in Wasser und Alkohol auflöst und mit Eisenchlorid eine blaue Reaction giebt. Das Saligenin verhält sich wie ein Alkohol, denn bei der Oxydation liefert es ein Aldehyd und eine Säure.

Salicylaldehyd $C^7H^6O^2$, auch salicylige Säure genannt, wird gewöhnlich aus Salicin mittelst Chromsäure bereitet, und ist eine bei -20° erstarrende Flüssigkeit von angenehmem Geruch und 1,173 V. G., welche bei 176° siedet. Sie zeigt manche Eigenschaften der Aldehyde, und ist isomer der Benzoesäure.

Salicylsäure, $C^7H^6O^3$ bildet sich aus Salicin oder salicyliger S. oder aus dem Gaultheriaöl durch Behandlung mit Aetzkali; das Kalisalz giebt auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die in Wasser schwer lösliche Salicylsäure in Krystallen. Sie schmilzt bei 158° und giebt mit Eisenchlorid eine röthlichblaue Färbung. Sie ist monohydrisch, $H.O.C^7H^5O^2$, und ihre Salze sind meist löslich. Rasch erhitzt, oder mit Kalk destillirt, zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure (S. 307).

$C^7H^6O^3 = C^6H^6O ; CO^2$,
gleichwie Benzoesäure in Benzol und Kohlensäure zerfällt.

Salicylsaures Methyl $C^8H^8O^3 = \left. \begin{matrix} CH^3 \\ C^7H^5O^2 \end{matrix} \right\} O$ ist das ätherische Oel der Gaultheria procumbens, von angenehmem Geruch, als Wintergreenöl zu Parfümerieen dienend, hat ein V. G. = 1,2, siedet bei 224° und hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Durch Kalilauge wird es in Methylalkohol und Salicylsäure zersetzt.

Auch eine Nitrosalicylsäure (Anilsäure) $C^7H^5(NO^2)O^3$ entsteht durch Salpetersäure aus der Säure selbst, aus Salicin oder Indigo.

Anissäure $C^8H^8O^3$, durch Oxydation des ätherischen Oels aus Anis oder Fenchel mit Chromsäure, krystallisirt,

schmilzt bei 175° , ist flüchtig, und nur in Alkohol löslich. Wird die Oxydation durch verdünnte Salpetersäure bewirkt, so entsteht Anisaldehyd, $C^8H^8O^2$, eine aromatisch riechende bei 254° siedende Flüssigkeit, welche mit alkoholischer Kalilösung den Anisalkohol $C^8H^{10}O^2$ giebt, der also zu jenem Aldehyd sich ebenso verhält, wie der Benzylalkohol zum Bittermandelöl. Bei seiner Oxydation entstehen das Aldehyd und die Säure.

Zur Toluolreihe rechnet man ferner die Gallussäure $C^7H^6O^5$, welche aus der in Galläpfeln etc. enthaltenen Gerbsäure durch verdünnte Säuren oder Alkalien oder durch Fermente entsteht. Feine nadelförmige Krystalle, welche 1 Mol. aq. enthalten, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, giebt mit Eisenoxydsalzen eine blauschwarze Fällung wie Gerbsäure, fällt aber Leimauflösung nicht. Sie ist eine trihydrische Säure, reducirt Gold- und Silbersalze, und wird durch Ueberschuss starker Basen unter Aufnahme von Sauerstoff in dunkelbraune Substanzen verwandelt. Beim Erhitzen auf 220° zersetzt sie sich in Kohlensäure und Pyrogallussäure, $C^6H^6O^3$, welche dabei sublimirt, bitter schmeckt, sich in Wasser leicht löst, mit Alkalien sich wie Gallussäure verändert, die Salze edler Metalle gleichfalls reducirt, und Eisenoxydulsalze blauschwarz fällt. Da sie beim Erhitzen mit feinzertheiltem Zink Benzol liefert, also sich wie Phenol $C^6H^6O^2$ verhält, so gehört sie in die Benzolgruppe.

Xylol. C^8H^{10} .

Im rohen Holzgeist und in den leichten Steinkohlentheerölen findet sich dieser dem Benzol sehr ähnliche bei 126° siedende Kohlenwasserstoff, der nach seinem chemischen Verhalten gleich dem Toluol ein Abkömmling des Benzols und zwar Dimethylbenzol, $C^6H^4.(CH^3)^2$ ist. Durch oxydierende Mittel verwandelt er sich in Toluylsäure und in Phtalsäure.

Toluylsäure $C^8H^8O^2$, dem Anisaldehyd isomer, entsteht durch Erhitzen von Cymol mit verdünnter Salpetersäure, bildet feine bei 78° schmelzende Krystalle, siedet bei 264° , und ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Mit

Kalk destillirt, liefert sie Toluol, zu dem sie sich verhält, wie Benzoesäure zum Benzol. Es giebt von ihr mehrere isomere Modificationen.

Phtalsäure $C^8H^6O^4$, auch aus Naphtalin und Chlor oder Salpetersäure entstehend, weisse Blättchen, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, ist dihydrisch, zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Anhydrid, und hat noch zwei Isomere, Iso- und Terephtalsäure. Alle zersetzen sich beim Erhitzen mit Kali oder Kalk in Benzol und Kohlensäure.

Cumol. C^9H^{12} .

Auch dieser Kohlenwasserstoff findet sich in den leichten Theerölen; ausserdem entsteht er bei der Destillation von Cuminsäure mit Kalk. Flüssig, V. G. 0,87, Sied. 148° . Er wird als Propylbenzol $C^6H^5.C^3H^7$ betrachtet; bei seiner Oxydation entsteht Benzoesäure.

Zimmtalkohol $C^9H^{10}O$. In dem flüssigen Storax ist Styracin, der Zimmtsäureäther dieses Alkohols enthalten, welcher durch Kalilauge daraus erhalten wird. Er verflüchtigt sich bei der Destillation mit den Wasserdämpfen und bildet ein Oel von angenehmem Geruch, krystallisirt später, schmilzt bei 33° und siedet bei 250° . In Wasser ist er wenig löslich. Bei seiner Oxydation entsteht Zimmtaldehyd und Zimmtsäure, oder, wenn dieselbe kräftiger ist, Bittermandelöl und Benzoesäure.

Zimmtäther $(C^9H^9)^2O$, aus dem vorigen und Borsäureanhydrid, ist eine flüssige Verbindung.

Zimmtaldehyd, C^9H^8O , ist die Hauptmasse des Zimmtöls, und entsteht auch, wenn man gewöhnliches Aldehyd mit Bittermandelöl und Chlorwasserstoffsäure erhitzt. Von starkem Zimmtgeruch, schwerer wie Wasser, und nur mit Wasserdämpfen flüchtig. Oxydirt sich an der Luft zu Zimmtsäure.

Zimmtsäure $C^9H^8O^2$. Bei der Behandlung des Styracins mit Kali entsteht zimmtsaures Kali, welches man durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Auch im Peru- und Tolubalsam ist sie enthalten. Geruchlose Krystalle, welche bei 137° schmelzen, sich in kaltem Wasser schwer lösen, und lösliche Salze geben, welche, wie die Säure selbst, denen der Benzoesäure gleichen. Sie ist monohydrisch, $H.O.C^9H^7O$. Durch

Oxydation liefert sie Bittermandelöl und Benzoesäure; mit Kalk destillirt, Kohlensäure und Styrol C^8H^8 , eine dem Benzol ähnliche bei 146° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen auf 200° in polymeres festes Metastyrol sich verwandelt.

Zimmtsäureanhydrid $(C^9H^7O)^2O$ ist fest und schmilzt bei 127° .

Styracin wird aus dem Storax durch Auskochen mit kohlensaurem Natron gewonnen, bildet feine in Alkohol lösliche bei 50° schmelzbare Nadeln und ist zimmtsaurer Zimmtäther, $C^{18}H^{16}O^2 = \left. \begin{matrix} C^9H^9 \\ C^9H^7O \end{matrix} \right\} O$. Zerfällt durch Alkalien in Zimmtalkohol und Zimmtsäure (S. oben).

Cumarsäure $C^9H^8O^3$, durch Kochen von Cumarin mit Kalilauge, krystallisirt, schmilzt bei 180° , löst sich in Wasser und in Alkohol und giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Salicylsäure. — Cumarin, $C^9H^6O^2$, in den Tonkabohnen, Meliloten, dem Waldmeister, ist das Anhydrid der Cumarsäure, zweigliedrige Krystalle von starkem aromatischen Geruch, bei 67° schmelzbar, bei 270° siedend, in Wasser kaum löslich.

Cymol $C^{10}H^{14}$.

Das aus dem Samen von Cuminum¹ Cyminum (römischer Kümmel) erhaltene ätherische Oel, von eigenthümlichem Geruch, bei 175° siedend, stellt diesen Kohlenwasserstoff dar. Isomer mit ihm ist der bei 200 — 210° siedende Theil des Steinkohlentheeröls.

Im Thymianöl und einigen anderen ätherischen Oelen kommt neben Cymol und Cymen $C^{10}H^{16}$ das Thymol $C^{10}H^{14}O$ vor, welches sich zum Cymol verhält, wie Phenol zu Benzol oder Cressol zu Toluol, daher es zur Gruppe der Phenole gerechnet wird. Sechsgliedrige Krystalle von aromatischem Geruch, bei 44° schmelzend, bei 230° siedend, wenig in Wasser löslich. Isomer mit ihm ist der Cyminalkohol, zu jenem wie Benzylalkohol zu Cressol sich verhaltend, aus dem Cyminol durch alkoholische Kalilösung sich bildend, riecht aromatisch, siedet bei 243° und löst sich nicht in Was-

ser. — Cyminal (Cyminaldehyd) $C^{10}H^{12}O$ macht einen Theil des Römischkümmelöls aus, und ist ein stark riechendes, bei 237° siedendes Oel. — Cyminsäure $C^{10}H^{12}O^2$ entsteht aus dem Aldehyd durch Oxydation, krystallisirt, schmilzt bei 113° , ist flüchtig und in Wasser wenig löslich. Mit Kalk destillirt, liefert sie Cumol und Kohlensäure.

Naphtalin $C^{10}H^8$.

Dieser kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoff entsteht gleichfalls bei der trocknen Destillation organischer Körper, findet sich daher im Steinkohlen- und Holztheer, und ist öfter als Absatz in diesen oder in den Leitungsröhren zu beobachten; er bildet sich auch, wenn die Dämpfe von Alkohol, Essigsäure u. s. w. durch rothglühende Röhren strömen. Destillirt man Steinkohlentheer, und kühlt die bei 180 — 200° siedenden Antheile stark ab, so krystallisirt es heraus. Durch Sublimation wird es gereinigt. Weisse blättrige Krystalle von durchdringendem Geruch, welche bei 79° schmelzen. Der Siedepunkt ist 218° , jedoch verflüchtigt sich das N. schon weit früher. Nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich. Es brennt mit heller stark russender Flamme.

Das Naphtalin verbindet sich mit 2 und mit 4 At. Chlor zu $C^{10}H^8Cl^2$ und $C^{10}H^8Cl^4$. Aus diesen entstehen durch alkoholische Kalilösung Substitutionsprodukte, $C^{10}H^7Cl$ und $C^{10}H^6Cl^2$, und aus diesen durch weitere Behandlung mit Chlor eine Anzahl chlorreicherer und wasserstoffärmerer Verbindungen, die mit $C^{10}Cl^8$, Perchlornaphtalin, ihren Abschluss erreichen.

Mit Salpetersäure entstehen vier Nitronaphtaline, $C^{10}H^7(NO^2)$ bis $C^{10}H^4(NO^2)^4$. Als Endprodukt erscheint Phtalsäure $C^8H^6O^4$ und Oxalsäure. Jene wurde schon beim Xylol (S. 314) angeführt, und da sie Benzol liefert, so gilt dies als ein Beweis, dass auch das Naphtalin und seine Derivate von dem Benzol abstammen.

Löst man Naphtalin in Schwefelsäure auf, so bilden sich mehrere Säuren, z. B. Sulfonaphtalinsäure $C^{10}H^8SO^2$ und Disulfonaphtalinsäure $C^{10}H^8S^2O^6$.

Anthracen $C^{14}H^{10}$.

Chrysen $C^{18}H^{12}$.

Anthracen findet sich in den mindest flüchtigen Theilen des Steinkohlentheers, krystallisirt, schmilzt bei 213° und siedet über 300° .

Mit Salpetersäure liefert es Nitroverbindungen und als Oxydationsprodukt, Anthrachinon $C^{14}H^8O^2$, einen krystallisirten schmelzbaren Körper. Wird dieser mit Brom behandelt, und das Produkt $C^{14}H^6Br^2O^2$ mit Aetzkali geschmolzen, so entsteht Alizarin, $C^{14}H^8O^4$. Das Alizarin bildet sich ferner aus einem in der Krappwurzel enthaltenen Körper, Ruberythrinsäure, durch eine Art von Gährung, oder durch verdünnte Säuren oder Alkalien, neben Zucker. Das Alizarin bildet rothgelbe Krystalle, wird beim Erhitzen roth, lässt sich sublimiren, löst sich nicht in Wasser, mit gelber Farbe in Alkohol, mit rother Farbe in Schwefelsäure.

Seine Auflösung in Alkalien ist purpurroth. Mit Thonerde bildet es eine rothe unlösliche Verbindung (Krapplack). Die Anwendung des Krapps zur Türkischrothfärberei besteht darin, dass mittelst essigsaurer Thonerde gebeizte Zeuge in der Krappabkochung die Thonerdeverbindung in der Faser fixiren.

Chrysen kommt mit dem Anthracen vor, ist aber noch weniger flüchtig, gelb gefärbt, und schmilzt erst bei 250° .

Anhang.

Terpene und Campher.

Viele in der Natur vorkommende Kohlenwasserstoffe haben die Zusammensetzung C^5H^8 oder $C^{10}H^{16}$, und heissen Terpene. Es sind dies die ätherischen Oele der Pinus-Arten, die Terpentinöle, die der Citrus-Arten (Citronen-, Pomeranzenöl), ferner Wacholderöl, Copaivaöl, Lawendöl, Kümmelöl. Oft werden sie von sauerstoffhaltigen Verbindungen, bald festen (Kampher, Stearopten) bald flüssigen, begleitet, welche die Eigenschaften von Alkoholen, Aldehyden oder Säuren haben.

In ihren physikalischen Eigenschaften sind die Terpene sehr verschieden, so im Geruch, V. G., Siedepunkt und im optischen Verhalten.

Terpentinöl. Aus dem Stamm der Pinus-Arten fließt der Terpentin, ein Gemenge von Harz und Terpentinöl, welches durch Destillation mit Wasser beide getrennt liefert. Das Terpentinöl ist dünnflüssig, riecht eigenthümlich, hat ein V. G. = 0,89 und siedet bei 160°. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol. Das Oel gewisser Arten ist links drehend, das anderer rechts drehend. Destillirt man Fichtenzweige oder Nadeln mit Wasser, so erhält man ein mehr aromatisch riechendes Terpen, aus welchem das gewöhnliche erst entstanden zu sein scheint. Letzteres wird durch Wärme, durch Säuren u. s. w. ebenfalls modificirt, und dabei zum Theil in ein optisch inactives Oel verwandelt.

Durch längere Berührung mit Wasser und etwas Salpetersäure bildet sich Terpin $C^{10}H^{22}O^3$, ein zweigliedrig krySTALLISIRTER Körper, welcher sich in heissem Wasser löst. Erhitzt man diese Lösung mit ein wenig Säure, so entsteht das flüssige, den Hyazinthen ähnlich riechende und bei 168° siedende Terpinol $C^{20}H^{44}O$. — An der Luft absorbiert das Terpentinöl Sauerstoff (unter Ozonbildung), verharzt sich; hierbei, so wie beim Erhitzen mit Salpetersäure bilden sich Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und andere Glieder der Fettsäurereihe, aber auch Terephtalsäure.

Mit Chlorwasserstoffgas liefert es eine feste und eine flüssige Verbindung $C^{10}H^{17}Cl$, aus denen durch Erhitzen mit Kalk wieder Terpene, jedoch von anderen physikalischen Eigenschaften, abgeschieden werden.

Zu den Terpenen gehört auch der in gewissen Pflanzen vorkommende flüssige Kohlenwasserstoff, Camphen, aus welchen sich durch Oxydation wahrscheinlich die Campherarten bilden.

Campher (Japancampher) $C^{10}H^{16}O$ aus Laurus Camphora durch Destillation mit Wasser erhalten. Sechsgliedrige Krystalle, durchscheinend, zähe, von eigenthümlichem Geruch, V. G. 0,985, bei 175° schmelzend, bei 204° siedend, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstend. Schwer

löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Brennt mit stark russender Flamme.

Borneocampher $C^{10}H^{18}O$ aus Dryobalanops Camphora, hat ähnliche Eigenschaften, riecht jedoch anders, schmilzt bei 198° und siedet bei 212° . Aus den jüngeren Zweigen erhält man durch Destillation mit Wasser ein flüssiges Camphen (Borneen) $C^{10}H^{16}$, welches ebenso aus dem Borneocampher durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht. Umgekehrt verwandelt sich das Camphen durch Kalilauge wieder in den Campher.

Der Borneocampher verhält sich wie ein monohydrischer Alkohol $H.O.C^{10}H^{17}$. Erhitzt man ihn mit Säuren auf 200° , so entstehen zusammengesetzte Aether. Er bildet sich aus dem gewöhnlichen, wenn dieser mit alkoholischer Kalilösung auf 200° erhitzt wird.

Im gewöhnlichen Campher lässt sich 1 At. Wasserstoff durch Natrium, durch Methyl, Aethyl und Acetyl ersetzen.

Durch oxydirende Körper wird der Borneocampher in gewöhnlichen und dieser in Camphersäure $C^{10}H^{16}O^4$ verwandelt. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung entsteht ausserdem Camphinsäure $C^{10}H^{16}O^2$, und beim Ueberleiten seiner Dämpfe über glühenden Kalk Campholsäure $C^{10}H^{18}O^2$.

Alle diese Erscheinungen deuten darauf, dass der Campher gleichsam ein Aldehyd ist.

Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, liefert er Cymol, Xylol, Toluol u. s. w.

Pfeffermünzcampher (Menthol) $C^{10}H^{20}O$ scheidet sich aus dem Pfeffermünzöl in Krystallen ab, riecht und schmeckt intensiv, schmilzt bei 36° und siedet bei 210° , verhält sich dem Borneocampher ähnlich, und liefert ein Menthen $C^{10}H^{18}$.

Cautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft von mehreren Pflanzen, besonders Ficus-Arten. Er ist im reinen Zustande weiss, wird beim mechanischen Behandeln in der Wärme plastisch, lässt sich dann mit Schwefel imprägniren (vulcanisiren), löst sich in Schwefelkohlenstoff, Aether und flüssigen Kohlenwasserstoffen, schmilzt unter Zersetzung und liefert dabei eine Reihe von Kohlenwasserstoffen.

Gutta Percha von Isonandra-Arten, ist ein sehr ähnlicher Körper, jedoch in der Kälte hart.

Cautschuk = C^8H^{14} und Gutta Percha $C^{10}H^{16}$ reihen sich an die Terpene und Camphene an.

Harze.

Im Pflanzenreich viel verbreitete Körper, welche, wie es scheint, aus ätherischen Oelen durch Oxydation entstehen, und oft mit diesen ausfliessen (S. Terpentin S. 319). Ihre gelbe oder braune Farbe rührt von färbenden Stoffen her, denn im reinen Zustande sind sie weiss. Die meisten sind amorph, einige indessen krystallisiren. Sie sind schmelzbar, zersetzen sich in der Hitze, und brennen mit russender Flamme. In Wasser sind sie unlöslich; ihre Löslichkeit in Alkohol, Aether u. s. w. ist eine sehr verschiedene. Die natürlichen Harze sind meist Gemenge von mehreren, deren Trennung durch Lösungsmittel nicht immer gut gelingt.

Sie verhalten sich wie schwache Säuren, insofern sie mit den Basen Verbindungen eingehen.

Fichtenharz, aus den Pinus-Arten, heisst nach dem Schmelzen Colophonium, und besteht aus einem in Alkohol leichter löslichen Alphaharz (Pininsäure) und aus Betaharz (Sylvinsäure), welches krystallisirt und $C^{20}H^{30}O^2$ ist. Das Fichtenharz giebt mit Kalilauge die technisch benutzte Harzseife. Bei der trocknen Destillation giebt es Terpene und andere Kohlenwasserstoffe.

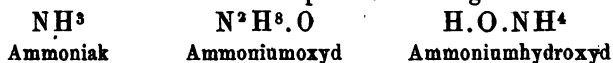
Zu den halbflüssigen Harzen oder Balsamen gehört der Perubalsam von Myroxylon peruiferum, der flüssige Storax von Liquidambar Styraciflua und der Copaivabalsam von Copaifera-Arten, der aus einem krystallisirten Harz und einem flüssigen Terpen besteht.

Unter den fossilen Harzen ist der Bernstein hervorzuheben, welcher neben mehreren Harzen Bernsteinsäure enthält.

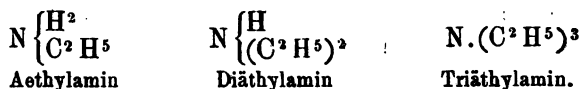
IV. Gruppe der Ammoniakderivate.

Das Ammoniak ist, seiner hauptsächlichlichen Bildungsweise zufolge, eigentlich eine organische Verbindung. In ihm erscheint der Stickstoff dreiwertig. Wir nehmen an, dass das Ammoniak durch Berührung mit Wasser in eine monhydri- sche Basis, Ammoniumhydroxyd, $\text{H.O.}(\text{NH}^4)$, übergehe, aus welcher durch Säuren die gewöhnlichen sogenannten Ammo- niaksalze entspringen. Das Ammonium, NH^4 , ist ein ein- werthiges elektropositives Radikal gleich dem Kalium und Silber; in ihm fungirt der Stickstoff als fünfwerthiges Ele- ment.

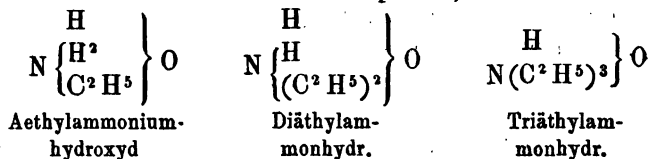
Im Ammoniak und im Ammonium kann der Wasserstoff theilweise oder ganz durch organische Radikale ersetzt wer- den; es entstehen dadurch Körper von analoger Natur wie



Findet diese Vertretung im Ammoniak statt, so entsteht ein Amin. Z. B.



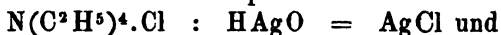
Diese Körper gleichen dem Ammoniak in jeder Hinsicht. Mit Säuren liefern sie Salze, welche den Ammoniaksalzen höchst ähnlich sind. Es wird daher vorausgesetzt, dass je- dem Amin eine Ammoniumbasis entspreche, z. B.



Indessen sind diese Basen ebenso wenig isolirbar wie das Ammoniumhydroxyd; durch starke Basen aus ihren Salzen abgeschieden, zerfallen sie in Wasser und das betreffende Amin. Dagegen hat ein Triamin die Fähigkeit, sich, gleich- wie NH^3 mit H, mit 1 At. des Radikals zu einem Ammo- nium zu verbinden, also



Die Chloride und Jodide dieser Ammoniumderivate werden durch Alkalien nicht zersetzt, wohl aber durch Silberoxyd. Alsdann wird die entsprechende Basis frei. Z. B.



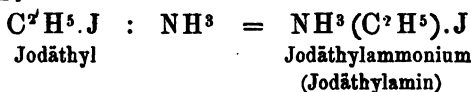
Teträthylammoniumchlorid



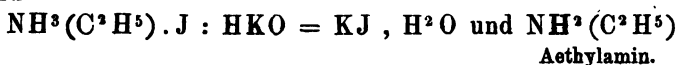
Teträthylammoniumhydroxyd.

Diese Hydroxyde sind den ätzenden Alkalien ähnliche sehr starke Basen.

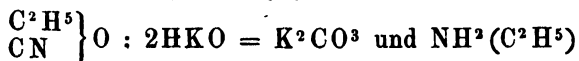
Zwei Bildungsweisen der Amine sind vorzugsweise wichtig: 1. durch Einwirkung der Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradikale auf die alkoholische Lösung von Ammoniak. Z. B.



und



2. Durch Erhitzen der cyansauren Aether mit Kalilauge, wobei natürlich nicht cyansaures Kali und der betreffende Alkohol entstehen können. Z. B.

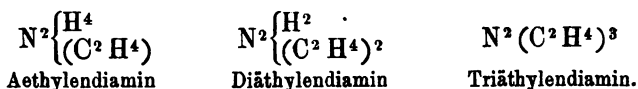


Cyansaures Aethyl

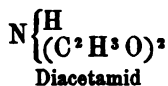
Aethylamin.

Durch fortgesetzte Wirkung der Chlor- oder Jodverbindungen auf die Amine bilden sich die Verbindungen mit 2 und 3 At. Radikal und schliesslich die Tetrammoniumverbindungen.

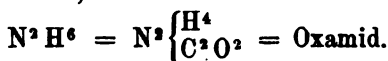
Tritt das zweiwerthige Radikal eines dihydriischen Alkohols, z. B. Aethylen C^2H^4 für Wasserstoff ein, so erfolgt dies in zwei Mol. Ammoniak; es entstehen dann Diamine, Z. B.



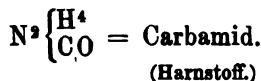
Wenn der Wasserstoff des Ammoniaks durch Säureradikale ersetzt ist, so entstehen die Amide. Tritt z. B. das Radikal der Essigsäure, das Acetyl $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ für den Wasserstoff ein, so entstehen



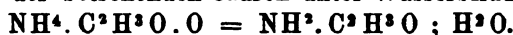
Ist das Säureradikal zweiwerthig, wie z. B. das der Oxalsäure, $\text{C}^2 \text{O}^2$, so tritt es als Ersatz von 2 At. H in 2 Mol. Ammoniak ein; z. B.



Oder wenn das Radikal der Kohlensäure $\text{H}^3 \text{CO}^3$, also CO eintritt,

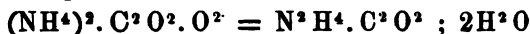


Die Amide entstehen häufig durch Erhitzen der Ammoniaksalze der betreffenden Säuren unter Wasserbildung. Z. B.



Essigs. Ammoniak

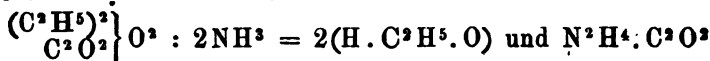
Acetamid



Oxals. Ammoniak

Oxamid.

Sie bilden sich ferner aus den Aethern der betreffenden Säuren und Ammoniak. Z. B.



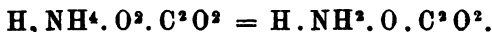
Oxals. Aethyl

Alkohol

Oxamid.

Die Amide haben noch einige Aehnlichkeit mit dem Ammoniak; mit den Säuren bilden sie Salze. Allein andererseits lässt sich 1 At. H in ihnen auch durch ein einwerthiges Metall (Ag) ersetzen.

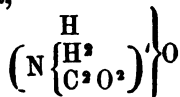
Entschiedene Säuren sind die Aminsäuren, welche beim Erhitzen saurer Ammoniaksalze sich bilden. Z. B.



Zweifach oxals. Ammoniak

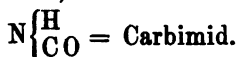
Oxaminsäure.

Eine solche Säure enthält mithin als Radikal ein Ammonium, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Säureradikal ersetzt ist,



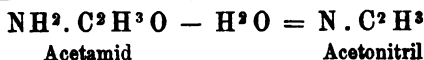
aber dieses Hydroxyd hat den entgegengesetzten Charakter des Ammoniumhydroxyds.

Sind im Ammoniak zwei At. Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Radikal ersetzt, so entsteht ein Imid

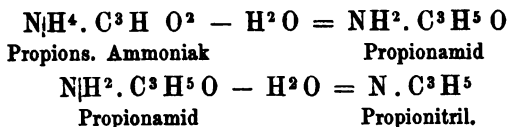


Nitrile heissen Verbindungen, welche aus dem Ammoniak gleichsam dadurch entstanden sind, dass an die Stelle der drei At. H ein dreiwerthiges Radikal getreten ist.

Werden einem Amid die Elemente des Wassers entzogen, so bildet sich ein Nitril. Z. B.



oder



Von der allgemeinen Form $\text{N} \cdot \text{C}^n \text{H}^{2n-1}$, sind die Nitrile zugleich $\text{NC} \cdot \text{C}^n \text{H}^{2n+1}$ d. h. die Cyanverbindungen der Alkoholradikale.

Acetonitril $\text{NC}^2 \text{H}^3 = \text{NC} \cdot \text{CH}^3$ Cyanmethyl

Propionitril $\text{NC}^3 \text{H}^5 = \text{NC} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5$ Cyanäthyl

Butyronitril $\text{NC}^4 \text{H}^7 = \text{NC} \cdot \text{C}^3 \text{H}^7$ Cyanpropyl

Valeronitril $\text{NC}^5 \text{H}^9 = \text{NC} \cdot \text{C}^4 \text{H}^9$ Cyanbutyl.

Kommen die Nitrile mit Wasserstoff im Entstehungsmoment zusammen, so nehmen sie 2 Mol. (4 At.) desselben auf und verwandeln sich in Amine.

Acetonitril $+ 2\text{H}^2 = \text{NH}^2(\text{C}^2 \text{H}^5)$ Aethylamin

Propionitril $+ 2\text{H}^2 = \text{NH}^2(\text{C}^3 \text{H}^7)$ Propylamin

Butyronitril $+ 2\text{H}^2 = \text{NH}^2(\text{C}^4 \text{H}^9)$ Butylamin

Valeronitril $+ 2\text{H}^2 = \text{NH}^2(\text{C}^5 \text{H}^{11})$ Amylamin.

Durch Aufnahme der Elemente des Wassers können die Nitrile wieder in die Ammoniaksalze der betreffenden Säuren verwandelt werden. So giebt Acetonitril mit Kalilauge Ammoniak und essigsaures Kali.

1. Ammoniakderivate der Alkohole.

a. Amine.

Methylamin. $\text{CH}^5 \text{N} = \text{N} \cdot \text{H}^2(\text{CH}^3)$, wird aus Jod-

methylen und Ammoniak erhalten, indem das hierbei entstehende Jodmethylenammonium mit Kalilauge erhitzt wird. Wie Ammoniak riechendes, in der Kälte condensirbares, in Wasser leicht lösliches Gas, dessen alkalische Lösung mit den Säuren neutrale Salze bildet. — Auch das Dimethylamin $C^2H^5N = N.H(CH^3)^2$ verhält sich ähnlich und ist erst unter 8° flüssig. — Trimethylamin, $C^3H^9N = N(CH^3)^3$, in der Heringsalzlake und in Theerölen nachgewiesen, hat dieselben Eigenschaften, riecht etwas anders, und verhält sich bei Gegenwart von Wasser wie eine starke Basis. — Die Tetraverbindungen verhalten sich wie die des Aethyls.

Aethylamin $C^2H^5N = N.H^2(C^2H^5)$. Man erhitzt Jodäthyl mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren, wobei sich Jodmethylenammonium bildet, dessen Lösung mit Kalilauge destillirt wird. Oder man erhitzt cyansaures oder cyanursaures Aethyl mit letzterer. Das fast wie Ammoniak riechende Gas verdichtet sich beim Abkühlen zu einer Flüssigkeit, deren V. G. = 0,696 (bei 0°) ist, und welche bei 19° siedet. Es löst sich in Wasser sehr reichlich auf; diese Auflösung ist stark alkalisch, selbst ätzend, sie wirkt wie eine

Basis, welche als Aethylammoniumhydroxyd $N \left\{ \begin{array}{c} H \\ H^3 \\ C^2H^5 \end{array} \right\} O$ be-

trachtet werden kann. Die Chlorverbindung ist dem Salmiak ähnlich, aber in absolutem Alkohol löslich und giebt wie jener mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz. Das Aethylammonium kann im Alaun ohne Formänderung die Stelle des Ammoniums oder Kaliums vertreten. — Durch fernere Behandlung von Aethylamin mit Jodäthyl entsteht Diäthylamin $C^4H^{11}N = NH(C^2H^5)^2$, bei 57° siedend, und mit Wasser gleichfalls eine starke Basis darstellend. — Auf gleiche Art entsteht Triäthylamin $C^6H^{15}N = N.(C^2H^5)^3$, bei 96° siedend, stark alkalisch, in Wasser wenig löslich. Beide geben Salze.

Wird das Triamin mit Jodäthyl auf 100° erwärmt, so entstehen weisse Krystalle von Jodtetraäthylammonium $N(C^2H^5)^4$. J; durch Zusatz von Silberoxyd zu seiner Lösung entsteht unter Abscheidung von Jodsilber eine stark alkalische und ätzende Auflösung von Tetraäthylammoniumhydroxyd,

$\text{N}(\overset{\text{H}}{\text{C}^2\text{H}^5})_4\} \text{O}$, welches krystallisirt, zerfließt und Kohlensäure anzieht. Von Kalilauge werden seine Salze nicht zersetzt. — Das Jodid verbindet sich mit 2 At. Jod zu schwarzen Krystallen von Trijodid, $\text{N}(\text{C}^2\text{H}^5)_4 \cdot \text{J}^3$.

Propylamin und Isopropylamin, Butylamin und Isobutylamin, Amylamin u. s. w. haben ähnliche Bildung und Eigenschaften.

Aethylenamin. Durch die Wirkung von Aethylenchlorid $\text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{Cl}^2$ auf Ammoniak entstehen Diamine (vgl. S. 323), Flüssigkeiten, welche sich gegen Säuren wie Basen verhalten.

b. Amide und Aminsäuren.

Formamid $\text{CH}^3\text{NO} = \text{NH}^2(\text{CHO})$ bildet sich aus Ameisensaurem Aethyl und Ammoniakgas, und ist eine bei 194° siedende Flüssigkeit.

Acetamid, $\text{C}^2\text{H}^5\text{NO} = \text{NH}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$, aus essigsaurem Aethyl und Ammoniak oder durch Erhitzen von essigsaurem Ammoniak, krystallisirt, schmilzt bei 78° , siedet bei 222° , löst sich in Wasser und wird durch Phosphorsäureanhydrid in Acetonitril verwandelt. — Aus letzterem und Essigsäure entsteht das ähnliche Diacetamid, $\text{NH}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$, und bei Anwendung von Essigsäureanhydrid das Triacetamid, $\text{N}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3$. Im Acetamid kann 1 At. Wasserstoff sowohl durch Säureradikale, als auch durch Metalle oder durch Aethyl ersetzt werden.

Oxamid $\text{C}^2\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^2 = \text{N}^2\text{H}^4(\text{C}^2\text{O}^2)$ bildet sich aus oxalsaurem Aethyl und Ammoniak oder durch Erhitzen von neutralem oxalsaurem Ammoniak. Krystallinisch, in Wasser kaum löslich, wird mit Wasser bei 200° wieder zu oxalsaurem Ammoniak, verwandelt sich durch Phosphorsäureanhydrid in Cyan (gleichsam dem Nitril der Oxalsäure). — Indem zweifach oxalsaures Ammoniak beim Erhitzen Wasser liefert, bleibt Oxaminsäure $\text{C}^2\text{H}^3\text{NO}^3 = \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{NH}^2(\text{C}^2\text{O}^2)$ (S. 324), eine monohydrische in Wasser schwerlösliche Säure, deren Ammoniaksalz durch Kochen von Oxamid mit Ammoniak sich bildet.

Carbamid $\text{CH}^4\text{N}^2\text{O} = \text{N}^2\text{H}^4(\text{CO})$, das Amid der Kohlensäure, ist der Harnstoff. Dieser Körper ist gleich wichtig in physiologischer Beziehung durch sein Vorkommen im Harn des Menschen und der höheren Thierklassen wie durch seine künstliche Bildung.

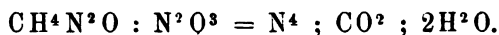
Harn wird durch Abdampfen stark concentrirt, mit Salpetersäure versetzt und abgekühlt; es krystallisirt salpetersaurer Harnstoff, welchen man durch kohlensauren Baryt zersetzt, worauf man Harnstoff durch Alkohol auszieht.

Viel bequemer ist die künstliche Darstellung, welche wir Wöhler verdanken, wichtig, weil sie die erste war, welche sich auf einen im lebenden Organismus gebildeten Körper bezog.

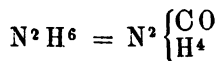
Cyansaures Ammoniak und Harnstoff sind isomer (S. 251). Man zersetzt cyansaures Kali durch schwefelsaures Ammoniak, scheidet das schwefelsaure Kali durch Krystallisation ab, und dampft ab. Die Flüssigkeit reagirt dann nicht mehr auf Ammoniak und Cyansäure, sondern giebt nach hinreichender Concentration Krystalle von Harnstoff*).

Er bildet farblose viergliedrige Krystalle, ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich und schmilzt bei 120° .

Beim Erhitzen zerlegt er sich in Cyanursäure und Ammoniak (S. 251), denn da jene mit der Cyansäure isomer ist, so ist der Harnstoff auch mit dem cyanursäuren Ammoniak isomer. Durch Erhitzen mit Wasser über $100_{,0}$ oder mit starken Basen oder mit Schwefelsäure liefert er Ammoniak und Kohlensäure. Er ist nämlich gleichsam kohlensaures Ammoniak weniger 2 Mol. Wasser, deren Elemente in diesen Fällen hinzutreten. Mit salpetriger Säure bildet er Wasser Kohlensäure und Stickgas:



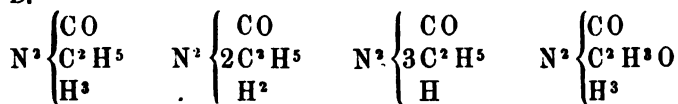
Der Harnstoff wird als ein Amid, als Carbamid (Amid der Kohlensäure) betrachtet. Er entspricht 2 Mol. Ammoniak, in welchen 2H durch das zweierthige Kohlensäureradikal Carbonyl CO ersetzt sind:



*) Auch aus Carbonylchlorid (S. 112) und Ammoniak entsteht er.

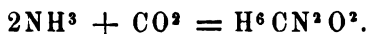
Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren (Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Oxalsäure etc.), mit Basisanhydriden (Quecksilberoxyd), mit Salzen (Chlornatrium u. s. w.).

Im Harnstoff lassen sich 1 bis 3 At. Wasserstoff durch zusammengesetzte (Alkohol- oder Säure-) Radikale ersetzen, z. B.



Aethylharnstoff Diäthylharnstoff Triäthylharnstoff Acetylharnstoff.

Carbaminsäure, $\text{CH}^3 \text{NO}$, ist in isolirter Form unbekannt. Ammoniakgas und Kohlensäureanhydrid verdichten sich zu einem festen weissen Körper, welcher die Bestandtheile von 2 Vol. des ersteren und 1 Vol. der letzteren enthält.



Dies ist carbaminsaures Ammoniak, $\text{NH}^4 \cdot \text{O} \cdot \text{NH}^2 (\text{CO})$, welches sich durch Wasser in kohlensaures Ammoniak verwandelt.

Die Säure selbst wäre $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{NH}^2 (\text{CO})$. Tritt an Stelle des Wasserstoffs ein Alkoholradikal (Methyl, Aethyl), so entstehen carbaminsaure Aether (Urethane).

Succinamid, $\text{C}^4 \text{H}^8 \text{N}^2 \text{O}^2 = \text{N}^2 \text{H}^4 (\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^2)$, aus bernsteinsauren Aethern und Ammoniak, ist dem Oxamid ähnlich, und liefert beim Erhitzen $\text{NH} (\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^2) = \text{Succinimid}$, leichtlöslich, ein krystallisirtes Hydrat bildend.

Malamid oder Asparagin, $\text{C}^4 \text{H}^8 \text{N}^2 \text{O}^3$, das Amid der Aepfelsäure, $\text{N}^2 \text{H}^4 (\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^3)$, findet sich im Spargel, vielen Pflanzenkeimen, Wurzeln, und wird daraus durch Ausziehen mit Wasser gewonnen. Es bildet mit 1 Mol. aq schöne zweigliedrige hemiedrische Krystalle, löst sich in Wasser aber schwer, und giebt mit Säuren und mit Basen Verbindungen. Durch salpetrige Säure wird es in Aepfelsäure, Stickgas und Wasser, durch Fermente in Bernsteinsäure verwandelt.

Asparaginsäure o. Amidobernsteinsäure, $\text{C}^4 \text{H}^7 \text{NO}^4 = \text{H}^2 \cdot \text{O}^2 \cdot \text{NH} (\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^2)$, bildet sich beim Kochen von Asparagin mit Wasser, wässrigen Säuren oder Alkalien; schwerlösliche Krystalle, deren Lösung gleich der des Asparagins die Polarisationssebene dreht. Verhält sich

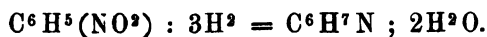
gegen stärkere Säuren wie eine Basis, und liefert mit salpetriger S. gleichfalls Aepfelsäure. — Erhitzt man zweifach äpfelsaures Ammoniak auf 200° und kocht den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine optisch unwirksame Asparaginsäure.

2. Ammoniakderivate der aromatischen Verbindungen.

Die Amine der aromatischen Verbindungen, d. h. die durch Eintreten von Radikalen an Stelle von Wasserstoff im Ammoniak entstehenden Verbindungen werden meistens aus den betreffenden Nitroverbindungen durch reducirende Körper (Wasserstoff, Schwefelwasserstoff etc.) erhalten.

Benzolderivate.

Anilin (Phenylamin), $C^6H^7N = N \left\{ \begin{smallmatrix} H^2 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix} \right.$, bildet sich neben ähnlichen Körpern bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, des Indigo u. s. w. Man erhält es aus Steinkohlentheer, und zwar aus den schwereren Oelen desselben, durch Chlorwasserstoffsäure, mit welcher es eine krystallisirte Verbindung bildet. Weit wichtiger noch ist seine Darstellung aus Benzol oder vielmehr aus Nitrobenzol, durch Behandeln desselben mit Eisen und Essigsäure oder mit Zinkstaub und Wasser:

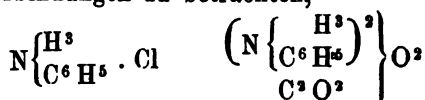


Nitrobenzol.

Anilin ist eine farblose erstarrende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, hat ein V. G. von 1,026 bei 0° und siedet bei 185°. Es löst sich in Wasser wenig, in Alkohol leicht auf. An der Luft färbt es sich braun. Mit Chlorkalklösung giebt es eine violette, mit Chromsäure eine blaue Färbung. Gleich dem Ammoniak fällt es Metallsalze und liefert mit den Säuren krystallisirte lösliche Salze.

Chlorwasserstoff-Anilin, $C^6H^7N \cdot HCl$ oder vielmehr $C^6H^8N \cdot Cl$, ist auch in Alkohol löslich, und giebt mit Platinchlorid ein in Alkohol unlösliches gelbes Doppelsalz. Oxalsaures Anilin, $(C^6H^7N)^2 C^2H^2O^4$, krystallisirt sehr

gut. Diese Salze sind analog den Ammoniaksalzen als Phenylammoniumverbindungen zu betrachten,

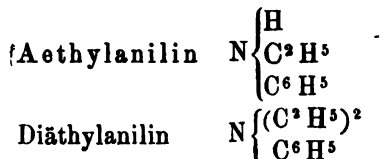


Durch Chlor entstehen aus dem Anilin Substitutionsprodukte, in welchen das Chlor den Wasserstoff des Phenyls vertritt: Chloranilin $\text{NH}^2(\text{C}^6 \text{H}^4 \text{Cl})$, Dichloranilin $\text{NH}^2(\text{C}^6 \text{H}^3 \text{Cl}^2)$, Trichloranilin $\text{NH}^2(\text{C}^6 \text{H}^2 \text{Cl}^3)$.

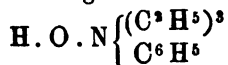
Nitranilin, $\text{NH}^2(\text{C}^6 \text{H}^4 \text{NO}^2)$, bildet sich durch Reduktion des Dinitrobenzols (S. 306).

Von allen diesen Verbindungen giebt es Isomere, von denen man annimmt, dass die Substitution sich auf den ausserhalb des Radikals befindlichen Wasserstoff erstreckt.

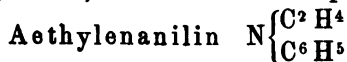
Wird Anilin mit den Jodiden der Alkoholradikale erhitzt, so treten letztere in dies Produkt ein. Z. B.



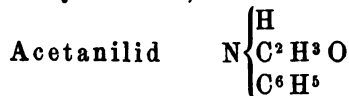
selbst die Tetraverbindungen sind als Hydroxyde bekannt, wie



Erfolgt die Substitution durch ein zweiwerthiges Radikal, z. B. Aethylen, $\text{C}^2 \text{H}^4$, so erhält man beispielsweise

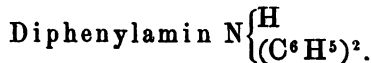


Ebenso können Säureradikale für den Wasserstoff eintreten, wie z. B. Acetyl $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}$, wodurch



entsteht. Hierher gehört auch das Phenylcarbamid oder der Phenylharnstoff und das Diphenylcarbamid.

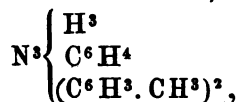
Sind im Ammoniak 2 At. Wasserstoff durch Phenyl ersetzt, so entsteht



Toluolderivate.

Toluidin, $C^7H^9N = N \left\{ \begin{smallmatrix} H^2 \\ C^7H^7 \end{smallmatrix} \right.$, aus Nitrotoluol analog dem Anilin darstellbar, existirt in Form von Isomeren, von denen zwei flüssig sind, eine dritte fest ist.

Zu den Derivaten des Toluidins sind die Anilinfarben zu stellen. Wird rohes Anilin, welches ein Gemenge von diesem und von Toluidin ist, mit Quecksilberchlorid oder mit Arsensäure behandelt, so entsteht ein intensiv roth gefärbtes Salz von Rosanilin (Fuchsin), $C^{20}H^{19}N^3$, dessen Constitution als die eines Triamins,



gedacht wird. Es ist an und für sich ungefärbt, aber seine Salze (mit 1 Mol. Säure) sind schön roth (die rothen Anilinfarben).

Während Rosanilin mit Wasserstoff im Entstehungsmoment Leukanilin, $C^{20}H^{21}N^3$, giebt, welches durch Oxydation wieder in ersteres sich zurückföhren lässt, bilden sich unter Anwendung von Arsensäure neben Rosanilin gelbe Salze des Chrysanilins, $C^{20}H^{17}N^3$. Ausserdem lassen sich die 3 At. Wasserstoff im Rosanilin durch 3 At. Methyl ersetzen; die Chlorwasserstoffverbindung des Trimethylrosanilins heisst Anilinviolet, während bei dem Ersatz jener durch 3 At. Phenyl das Salz als Anilinblau bekannt ist.

Xylol- und Cumolderivate.

Xylidin, $C^8H^{11}N = N \left\{ \begin{smallmatrix} H^2 \\ C^8H^9 \end{smallmatrix} \right.$, geht aus der Reduktion der Nitroverbindungen des Xylols hervor, gleicht dem Anilin in jeder Hinsicht, ist aber bezüglich seiner Isomeren noch nicht genügend bekannt.

In gleicher Weise existirt ein Cumidin, $C^9H^{13}N$.

Naphtalinderivate.

Wird Nitronaphtalin der Reduction unterworfen, so bildet sich Naphtylamin, $C^{10}H^9N = N \left\{ \begin{smallmatrix} H^2 \\ C^{10}H^7 \end{smallmatrix} \right.$, feine Nadeln, unangenehm riechend, bei 50° schmelzend und leicht sublimirend, nicht in Wasser, aber in Alkohol löslich. Es färbt sich an der Luft roth, und liefert Salze, welche mit Silber-salzen, Eisen- oder Zinnchlorid einen blauen Niederschlag geben. Analog entsteht aus dem Dinitronaphtalin das Naphtylendiamin, $C^{10}H^{10}N^2 = N^2 \left\{ \begin{smallmatrix} H^4 \\ C^{10}H^6 \end{smallmatrix} \right.$, prismatische, bei 160° schmelzende Krystalle, und aus Trinitronaphtalin ein Triamin $C^{10}H^{11}N^3 = N^3 \left\{ \begin{smallmatrix} H^6 \\ C^{10}H^5 \end{smallmatrix} \right.$.

Anderweitige durch trockene Destillation entstehende Basen.

Nur kurz seien die neben dem Anilin etc. im Steinkohlen-theer und im Thieröl (dem Theer von der Destillation fettfreier Knochen) nachgewiesenen Ammoniakderivate erwähnt. Theilweise dieselben Körper bilden sich auch beim Erhitzen der Pflanzenbasen oder Alkaloide für sich oder mit Aetzkali.

Aus ihren Reaktionen darf man schliessen, dass sie, obwohl theilweise dem Anilin, Toluidin etc. isomer, doch anders constituirt sind, nämlich keinen Wasserstoff als solchen enthalten. Mit Jodäthyl geben sie Jodüre, aus welchen mit Hülfe von Silberoxyd lösliche nicht flüchtige Ammoniumhydroxyde entstehen, welche den alkoholischen Tetraverbindungen entsprechen.

	Siedepunkt	Isomer dem
Pyridin C^5H^5N	117°	
Picolin C^6H^7N	135°	Anilin,
Lutidin C^7H^9N	154°	Toluidin,
Collidin $C^8H^{11}N$	170°	Xylidin,
Parvolin $C^9H^{13}N$	188°	Cumidin

und noch einige kohlenstoffreichere.

Picolin hat man ferner erhalten aus einer Verbindung von Acrolein mit Ammoniak durch Erhitzen,



Behandelt man das aus Chloräthyl und Chlor entstehende Aethylidenchlorid, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$ mit Ammoniak, so bildet sich Collidin,



Alle diese Basen sind flüssig, und zeichnen sich durch besondere Gerüche aus; die kohlenstoffärmeren lösen sich in Wasser auf.

Eine zweite Reihe bilden Chinolin, Lepidin und Cryptidin. Chinolin, $\text{C}^9\text{H}^7\text{N}$, bei 238° siedend, in Wasser unlöslich, soll sich verschieden verhalten, je nachdem es aus Steinkohlentheer oder aus Cinchonin dargestellt wurde.

c. Pflanzenbasen (Alkaloide).

In vielen Pflanzenfamilien finden sich, frei oder an Säuren gebunden, kleine Mengen von Basen, welche sämmtlich stickstoffhaltig und offenbar dem Ammoniak analog sind, obwohl sich über ihre Constitution noch nichts Bestimmtes sagen lässt. Sie reagiren alkalisch, schmecken oft sehr bitter, obwohl viele in Wasser sehr schwer löslich sind, wogegen sie sich in Alkohol, zum Theil auch in Aether auflösen. Sie wirken meist sehr heftig auf den Organismus, sind zum Theil sehr starke Gifte, aber auch sehr wichtige Arzneimittel.

Die Minderzahl ist flüssig und flüchtig; diese sind sauerstofffrei (Coniin, Nicotin). Die meisten sind fest, krystallisirbar, nicht flüchtig und sauerstoffhaltig.

Gleich dem Ammoniak und dessen Derivaten geben sie mit Chlorwasserstoff ohne Wasser abzuscheiden Salze, und diese Salze verbinden sich mit Platinchlorid zu Doppelsalzen, welche dem Ammoniumplatinchlorid gleichen*).

Man zieht sie aus den Pflanzenstoffen durch eine Säure aus und scheidet sie durch Kali oder Kalk, und zwar die

*) Sie sind als Analoga des Ammoniaks und der Amine nicht an sich Basen, sondern werden zu solchen erst durch Hinzutreten des Wassers. Man dürfte sie vielleicht als natürliche Amine bezeichnen.

flüchtigen durch Destillation, die übrigen als Niederschläge, welche man dann durch Behandeln mit Alkohol, Aether etc. reinigt, worauf man sie in krystallisirte Salze verwandelt, aus welchen sie durch eine starke Basis rein abgeschieden werden.

Alle werden durch Gerbsäure gefällt.

I. Flüssige, flüchtige, sauerstofffreie Basen.

Coniin, $C^8H^{15}N$. Im Schierling, Conium maculatum, namentlich in den Samen. Farblos, von widerlichem Geruch, V. G. 0,89, bei 163° (212°) siedend. Sehr giftig; löst sich in 100 Th. Wasser, und zwar trübt sich die kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen. An der Luft färbt es sich braun und bildet Ammoniak. Bei der Oxydation liefert es Buttersäure.

Das Coniin ist die einzige dieser Basen, welche bis jetzt künstlich dargestellt ist. Eine Verbindung von Butylaldehyd und Ammoniak zersetzt sich beim Erhitzen in Wasser und Coniin:



Man kann es daher als $NH(C^8H^{14})$ ansehen, d. h. als ein Imid. In der That ist die Verbindung $C^8H^{14} =$ Conylen unter den Zersetzungsprodukten des Coniins erhalten worden, und 1 At. Wasserstoff im Coniin ist durch Alkoholradikale vertretbar, ja Methylconiin, $N(CH^3)(C^8H^{14})$, findet sich im rohen Coniin, so wie ausserdem eine sauerstoffhaltige schwache Base, Conydrin, $C^8H^{17}NO$, welche fest, schmelzbar und flüchtig ist, und mit Phosphorsäureanhydrid Coniin giebt.

Nicotin, $C^{10}H^{14}N^2$, im Tabak, Nicotiana Tabacum, in grösserer Menge, bis zu 8 pC. in den schlechteren Sorten. Verbreitet erwärmt einen betäubenden Geruch, hat ein V. G. von 1,05, siedet bei 240° unter theilweiser Zersetzung, löst sich in Wasser und wirkt als starkes Gift. Es ist eine dihydrische Basis, und verhält sich ähnlich dem Triäthylamin u. s. w., insofern es mit Jodäthyl eine krystallisirte Verbindung liefert, aus welcher durch Silberoxyd eine nicht

flüchtige starke Basis, ein Aethylnicotinhydroxyd erhalten wird.

II. Feste nichtflüchtige, sauerstoffhaltige Basen.

Opiumbasen. Im Opium, dem eingedickten Mohnsaft, ist eine grosse Anzahl Basen, gebunden an Meconsäure, enthalten; die wichtigste ist das Morphin, $C^{17}H^{19}NO^3$. Es krystallisirt mit 1 Mol. aq., schmeckt äusserst bitter, löst sich in 500 Th. kochenden Wassers, in 40 Th. Alkohol, nicht in Aether, leicht in Säuren, aber auch in Kalilauge. In der Wärme schmilzt es und wird wasserfrei. Es ist eine monohydrische Basis, seine Salze sind in Wasser und Alkohol löslich. Chlorwasserstoff-Morphin ist $C^{17}H^{20}NO^3 \cdot Cl + 3 \text{ aq.}$ Schwefelsaures Morphin ist $(C^{17}H^{19}NO^3)^2 \cdot H^2SO^4$ oder $(C^{17}H^{20}NO^3)^2SO^4$, und krystallisirt mit 5aq und mit 7aq.

Die Morphinsalze werden durch Eisenchlorid dunkelblau, durch Salpetersäure roth, dann gelb gefärbt.

Bei der trocknen Destillation zersetzt sich das Morphin, verkohlt, und giebt, mit Kaliumhydroxyd erhitzt, Methylamin.

Codein, Thebain, Narcotin u. s. w. sind andere Basen des Opiums.

Cinchonabasen. In den Rinden vieler Arten von Cinchona, den Chinarinden, längst bekannten Fiebermitteln, ist eine Anzahl von Basen, gebunden an Chinasäure, enthalten, deren mehrere den officinellen Werth der Rinden bedingen. Die wichtigsten sind Chinin und Cinchonin.

Chinin, $C^{20}H^{24}N^2O^2$, bildet ein weisses Pulver, ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und auch in Aether löslich. Es schmeckt, gleich wie die Salze, sehr bitter. Von diesen wird insbesondere das in feinen Nadeln krystallisirte Sulfat, $(C^{20}H^{25}N^2O^2)^2SO^4 + 7 \text{ aq}$ viel gebraucht; es verwittert an der Luft, löst sich in 500 Th. kalten Wassers, leicht in kochendem und in Alkohol. In verdünnter Schwefelsäure bildet es eine blauschillernde Auflösung.

Chinin und seine Salze geben mit Chlorwasser, dann mit Ammoniak eine grüne Flüssigkeit.

Cinchonin, $C^{20}H^{24}N^2O$, krystallisirt aus Alkohol, in

welchem es schwerer löslich ist als Chinin, während es sich in Aether nicht löst. Saure Salze sind leichter löslich, so das Sulfat in Alkohol leichter als das Chininsulfat.

Bei der Darstellung des Chinins im Grossen gewinnt man eine Masse, Chinoidin genannt, welche Chinidin und Cinchonidin enthält, welche den vorigen isomer zu sein scheinen. Erhitzt man die Sulfate dieser vier Basen mit etwas Schwefelsäure, so verwandeln sie sich in die Sulfate isomerer amorpher Basen, des Chinicins und Cinchonincins, deren Eigenschaften wiederum andere sind.

Strychnosbasen. In den Arten von Strychnos, z. B. in den Früchten von *St. nux vomica* (Brechnüssen, Krähenaugen) und denen von *St. Ignatii* (Ignatiusbohnen), dem Upasgift aus *St. Tieuté* etc. finden sich das Strychnin und Brucin, beide höchst starke Gifte.

Strychnin $C^{21}H^{22}N^2O^2$, in Wasser, Alkohol und Aether kaum löslich, mehr in wässerigem Alkohol und in Chloroform, krystallisirt zweigliedrig. Seine Salze sind leicht löslich, schmecken gleich dem Strychnin selbst äusserst bitter, und geben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine violette Färbung. Das Sulfat, welches 12 Mol. aq zu enthalten scheint, ist in einer zweigliedrigen (oder zwei- und eingliedrigen) und in einer viergliedrigen Form bekannt, und letztere so wie ihre Lösung sind optisch linksdrehend.

Brucin $C^{23}H^{26}N^2O^4$ ist leichter löslich, dem Strychnin sehr ähnlich, giebt aber mit Salpetersäure eine intensiv rothe Färbung.

Veratrubasen. — In *Veratrum album* und *Sabadilla* finden sich das Veratrin $C^{22}H^{52}N^2O^8$, und in ersterem auch das Jervin $C^{30}H^{46}N^2O^3$; besonders das erstere ist sehr giftig, erregt in der kleinsten Menge heftiges Niesen und färbt sich mit Salpetersäure dunkel violett.

Atropin $C^{17}H^{23}NO^3$ ist in *Atropa Belladonna* (Tollkirsche) und *Datura Stramonium* (Stechapfel) enthalten.

Piperin $C^{17}H^{19}NO^3$ im Pfeffer; Colchicin $C^{17}H^{19}NO^5$ in den Samen von *Colchicum autumnale*.

Theobromin, $C^7H^8N^4O^2$, in den Cacaobohnen (*Theobroma Cacao*), ein weisses schwer lösliches Pulver, flüchtig, mit HCl ein krystallisirtes Salz gebend.

Thein (Kaffein), $C^8H^{10}N^4O^2$ im Kaffee, chinesischem und Paraguay-Thee. Mit 1 Mol. aq. feine seidenglänzende Nadeln, von bitterlichem Geschmack, in Wasser und Alkohol etwas schwer löslich. Schmilzt bei 234° und verflüchtigt sich. Seine Salze werden von Wasser theilweise zersetzt.

Wird eine Auflösung von Theobromin in Ammoniak mit salpetersaurem Silber behandelt, und das Theobrominsilber $C^7H^7AgN^4O^2$ mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht Thein. — Das Thein liefert beim Kochen mit Baryumhydroxyd eine neue Basis, Kaffeidin, $C^7H^{12}N^4O$, so wie Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin. Es kann als Methyl-Theobromin bezeichnet werden.

Einige dem thierischen Organismus angehörige Amine (Guanin, Kreatin etc.) sind bei der Harnsäure anzuführen. Diejenigen Amine jedoch, welche den aromatischen Verbindungen angehören (z.B. Anilin) finden bei letzteren ihren Platz.

Anhang.

Derivate des Phosphor- und Arsenwasserstoffs.

Die Analogie von NH^3 , PH^3 , AsH^3 (S. 94) giebt sich besonders in den Derivaten zu erkennen, welche auch von den beiden letzteren bekannt sind.

A. Phosphorverbindungen.

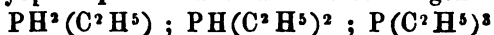
Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Jodide von Alkoholradikalen entstehen die Phosphine.

Methylphosphin $PH^2(CH^3)$, ein Gas von phosphorähnlichem Geruch. — Dimethylphosphin $PH(CH^3)^2$ eine selbstentzündliche bei 25° siedende Flüssigkeit. — Trimethylphosphin $P(CH^3)^3$, aus Phosphortrichlorid und Zinkäthyl, siedet bei 40° .

Das Methylphosphin giebt mit Phosphorwasserstoff ein krystallisirtes Methylphosphoniumjodid $PH^3(CH^3).J$, analog dem aus Phosphorwasserstoff entstehenden Phosphoniumjodid $PH^4.J$ (S. 88; 95). Beide Salze werden durch Wasser zersetzt, das erste giebt Methylphosphin, das zweite Phosphorwasserstoff.

Aus Trimethylphosphin und Jodmethyl entsteht das Jodid von Tetramethylphosphonium, und aus diesem durch Silberoxyd das Hydroxyd $\text{H.O.P}(\text{CH}^3)^4$, eine starke Basis.

Aethylphosphin. Die drei Verbindungen



sind Flüssigkeiten, welche bei 25° , 85° und 127° siedend, und ganz den Methylverbindungen entsprechen.

B. Arsenverbindungen.

• Methylarsin. Man kennt bis jetzt nur das Trimethylarsin, $\text{As}(\text{CH}^3)^3$, flüssig, bei 120° siedend, aus welchem sich das Jodid, und aus diesem das Hydroxyd des Tetramethylarsoniums $\text{As}(\text{CH}^3)^4$ erhalten lässt, welches eine ätzende starke Basis ist.

Ebenso ist ein Triäthylarsin $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ bekannt.

An diese Amine reihen sich die des Antimons, dem noch nicht rein dargestellten Antimonwasserstoff SbH^3 entsprechend, z. B. Trimethylantimonin, $\text{Sb}(\text{CH}^3)^3$, und das Hydroxyd von $\text{Sb}(\text{CH}^3)^4$, eine starke Basis, so wie die Aethylverbindung $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$, eine selbstentzündliche Flüssigkeit, u. s. w.

Die Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons mit 3 At. der Alkoholradikale verbinden sich im Gegensatz zu den Ammoniakderivaten direkt mit Sauerstoff, auch Schwefel, oder mit Cl^2 , Br^2 , J^2 , und verhalten sich also wie zweiwerthige Radikale, oder etwa wie PCl^3 , welches sich ebenso wohl mit O als mit Cl^2 vereinigt.

V. Harnsäuregruppe.

Diese Säure findet sich im Harn, bildet die Sedimente desselben, manche Harnsteine, und die Hauptmasse der Schlangenexcremente. Auch die der Vögel enthalten sie, daher sie sich im Guano findet. Schlangenexcremente werden in Kalilauge aufgelöst, und durch Zusatz einer Säure fällt die Harnsäure nieder. Sie bildet ein weisses krystallinisches Pulver, in Wasser kaum löslich, und ist $\text{C}^5\text{H}^4\text{N}^4\text{O}^3$. Die Harnsäure ist eine dihydrische Säure; selbst ihre Alkalisalze sind schwer löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, und

liefert Cyanwasserstoff, Cyanammonium, Cyanursäure, Harnstoff u. s. w., und hinterlässt stickstoffhaltige Kohle.

Die Harnsäure giebt mit Salpetersäure Alloxan $C^4H^2N^2O^4$, welches mit 1 und mit 4 Mol. aq krystallisirt, sich leicht löst, dessen Lösung sich aber bald unter Bildung neuer Produkte zersetzt. Durch weitere Behandlung der Harnsäure oder des Alloxans mit Salpetersäure entsteht Parabansäure $C^3H^2N^2O^3$, zwei- und eingliedrige Krystalle, die leicht löslich sind, und sich durch verdünnte Säuren in Oxalsäure und Harnstoff zerlegen.

Nimmt das Alloxan (unter dem Einfluss starker Basen) die Elemente von 1 Mol. Wasser auf, so entsteht Alloxansäure $C^4H^4N^2O^5$; erfolgt das Nämliche bei der Parabansäure, so bildet sich Oxalursäure $C^3H^4N^2O^4$. Beide Säuren können auf demselben Wege weiter in Harnstoff und Oxalsäure oder Mesoxalsäure $C^3H^2O^3$ zersetzt werden.

Wird Alloxan mit reducirenden Körpern (H oder H^2S) behandelt, so entsteht Alloxantin $C^3H^4N^4O^7$, welches mit 3 aq krystallisirt, schwer löslich ist, mit Ammoniak purpurroth wird, mit Barytwasser einen blauen Niederschlag giebt und durch Salpetersäure wieder zu Alloxan wird.

Wird die Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak versetzt, so entsteht saures purpursäures Ammoniak oder Murexid, $NH^4.C^3H^4N^5O^6 + aq$, schöne grüne metallisch glänzende roth durchsichtige Krystalle, deren Pulver und Lösung roth sind. Seine Bildung wird als Reaktion für Harnsäure benutzt. Die Purpursäure selbst besteht nicht im freien Zustande.

Allantoin $C^4H^6N^4O^3$ ist eine krystallisirte Verbindung, welche im Harn des Foetus der Kühe u. s. w. vorkommt, und neben Alloxan, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure durch Erhitzen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd erhalten wird. Es ist ein wenig schwer löslich, giebt mit Alkalien Ammoniak und Oxalsäure, mit Jodwasserstoff aber Harnstoff und Hydantoin $C^3H^4N^2O^2$.

Guanin. $C^5H^5N^5O$, im Guano vorkommend, ein weisses unlösliches Pulver, welches durch oxydirende Mittel sich in Guanidin CH^5N^3 verwandelt, welches auch aus Jodcyan und Ammoniak entsteht, und eine stark alkalische Basis ist,

aus der Luft Kohlensäure anzieht und krystallisirte Salze liefert.

Sarkin (Hypoxanthin) $C^5H^4N^4O$ findet sich in vielen thierischen Organen, zum Theil in gewissen Krankheiten, neben dem Xanthin $C^5H^4N^4O^2$, welches zuweilen auch Harnsteine bildet. Beide bilden mit Säuren gleichwie mit Basen Verbindungen. Das Xanthin ist dem Theobromin und Thein homolog.

Kreatin. $C^4H^3N^3O^2$, im Fleisch, Blut und Harn enthalten, krystallisirt zwei- und eingliedrig, löst sich in kaltem Wasser schwer auf, giebt mit Säuren Salze, zerfällt aber beim Kochen mit jenen in Wasser und Kreatinin $C^4H^7N^3O$, welches das Kreatin im Organismus begleitet, ebenfalls krystallisirt, leichter löslich und eine starke Basis ist. Durch Basen wird es in Kreatin verwandelt. Mit den Alkalien liefert das Kreatin Harnstoff und Sarcosin $C^3H^7NO^2$, einen krystallisirten leicht löslichen Körper, welchen man auch aus Chloressigsäure und Methylamin erhält.

VI. Farbstoffe.

Unter dieser Bezeichnung mögen einstweilen die verschiedenartigsten Verbindungen zusammengestellt werden, welche nur erst zum kleinen Theil ihrer Constitution nach gedeutet werden können.

Indigo. In verschiedenen Pflanzen findet sich ein Körper, welcher durch Gährung oder durch verdünnte Säuren einen weissen Körper, Indigweiss, liefert, welcher an der Luft blau wird, sich in Indigblau verwandelt. Die wichtigsten jener Pflanzen sind die Indigofera-Arten, *Isatis tinctoria* (Waid) und *Polygonum tinctorium*. Aus den ersteren wird in Ostindien und in Amerika durch Einlegen in Wasser ein gelber Auszug erhalten, aus welchem sich beim Stehen, in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, der Indigo niederschlägt, dessen Hauptgemengtheil das Indigblau bildet.

Indigblau $C^{16}H^{10}N^2O^2$ erhält man durch Erhitzen von Indigo als Sublimat oder aus Indigweiss an der Luft. Röthlichblau, beim Reiben einen rothen Strich gebend, ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in ver-

dünnten Säuren und Alkalien; bei 300° rothe Dämpfe gebend, welche sich zu kleinen Krystallen verdichten. Mit Aetzkali erhitzt, liefert es Anilin und Kohlensäure.

Indigweiss $C^{16}H^{12}N^2O^2$. Wird Indigo oder Indigblau bei Gegenwart starker Basen, Alkalien oder Kalk, mit Wasserstoff im Entstehungsmoment oder reducirenden Körpern (Eisenoxydul, Schwefelwasserstoff, oder mit Alkohol und Traubenzucker) behandelt, so entsteht eine gelbliche Auflösung von Indigweiss, eine lösliche Verbindung desselben mit Alkali etc. Durch eine Säure wird es daraus gefällt. Weiss, krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, wird an der Luft, schnell beim Erwärmen, zu Indigblau.

Wird Indigo mit Salpetersäure erhitzt, so bildet sich Isatin $C^{16}H^{10}N^2O^4$, zweigliedrige rothe Krystalle, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, schmelzbar und theilweise flüchtig, in Alkalien violette Auflösungen gebend, welche beim Erhitzen gelb werden, und dann ein Salz von Isatinsäure $C^{16}H^{14}N^2O^6$ enthalten. Behandelt man Isatin mit Zink und Säure, so entsteht weisses unlösliches Isatid $C^{16}H^{12}N^2O^4$, wendet man Natriumamalgam an, so bildet sich gelbes krystallisirtes lösliches Dioxindol $C^{16}H^{14}N^2O^4$, und hält man hierbei die Flüssigkeit sauer, so werden noch 2 At. Sauerstoff entfernt und es entsteht Oxindol $C^{16}H^{14}N^2O^2$, ein weisser krystallisirter, bei 120° schmelzbarer, flüchtiger und in Wasser löslicher Körper. Endlich, erhitzt man dies mit Zinkstaub, so wird der Rest des Sauerstoffs entfernt, es bildet sich Indol, $C^{16}H^{14}N^2$, krystallinisch, leicht schmelzbar und flüchtig.

Wenn dem Isatin direkt (z. B. durch eine Auflösung von Phosphor) Sauerstoff entzogen wird, so geht es in Indigblau zurück. — Auch das Isatin liefert beim Erhitzen mit Aetzkali Anilin und Kohlensäure (neben Wasserstoff).

In reiner, besonders in rauchender Schwefelsäure löst sich Indigblau auf; diese intensiv gefärbte Lösung wird in der Färberei für das Sächsische Blau benutzt. Verdünnt man sie mit Wasser, so schlägt sich ein blauer Körper Phönicin- oder Purpurschwefelsäure nieder, welcher in reinem Wasser löslich ist, und rothe Salze liefert, deren Lösungen blau sind, während Indigschwefelsäure aufgelöst bleibt, eine blaue

amorphe Masse, in Wasser und Alkohol löslich, deren Kali- und Natronsalz technisch als Indigcarmin bekannt sind. Die erste ist $C^{16}H^{10}N^2O.SO^4$, die zweite $C^{16}H^{10}N^2.S^2O^8$.

Die künstliche Bildung des Indigblaus aus einem Keton, welches bei der Destillation von ameisensaurem mit benzoesaurem Kalk entsteht, Verwandlung desselben in eine Nitroverbindung, Erhitzen und Desoxydation des Produkts mittelst Zink, hat zu einer Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen geführt, wonach sie sich vom Benzol ableiten.

Flechtenfarbstoffe.

Schon früher wurde beim Toluol (S. 312) des Orcins gedacht. In den Flechten oder Lichenen finden sich ungefärbte Stoffe (Chromogene) von saurem Charakter, Orsellsäure $C^{16}H^{14}O^7$, Evernsäure $C^{17}H^{16}O^7$, Usninsäure $C^{18}H^{18}O^7$, Erythrinsäure $C^{20}H^{22}O^{10}$ (Vgl. S. 303). Die meisten derselben liefern mit Ammoniak und Sauerstoff Orcin.

Im Campecheholz ist ein gelber krystallisirter Körper, Haematoxylin, $C^{16}H^{14}O^6$ enthalten, dessen alkalische Lösung an der Luft sich in rothes Haematein $C^{16}H^{10}O^5$ verwandelt.

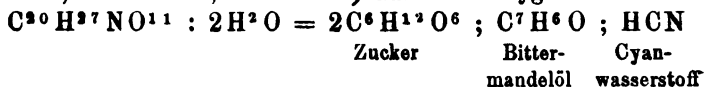
Der rothe Farbstoff der Cochenille ist die Carminsäure $C^{17}H^{18}O^{10}$, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

VII. Glycoside.

So nennt man Pflanzenstoffe, welche sich mit Wasser unter dem Einfluss gewisser Körper, Fermente, Säuren oder Basen, in Zucker und andere Körper zerlegen, indem sie dabei die Elemente des Wassers aufnehmen. Der Zucker ist fast stets Traubenzucker, die anderen Körper aber sind bald saurer, bald basischer, bald mehr indifferenten Natur.

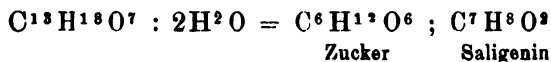
Amygdalin $C^{20}H^{27}NO^{11}$ ist in den bitteren Mandeln enthalten, aber auch in den Kernen, Blüten oder Blättern anderer Amygdalus- und Prunus-Arten, daher alle diese Körper sich bei der Destillation mit Wasser ähnlich den bitteren Mandeln verhalten (S. 311). Aus letzteren wird das Amyg-

dalın, nachdem sie entölt worden, durch Auskochen mit Alkohol erhalten. Krystallınisch, leichtlöslich, aus Wasser mit 3 Mol. desselben krystallisirend. Die Wirkung des als Emulsin bezeichneten Pflanzeneiweisses (der bitteren oder süssen Mandeln, des Mohns, Hanfs etc.) auf das Amygdalin liefert:



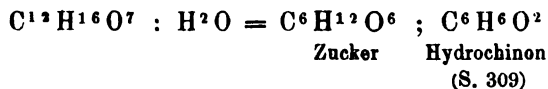
Mit den Auflösungen starker Basen gekocht, giebt es Ammoniak und Amygdalinsäure $\text{C}^{20}\text{H}^{26}\text{O}^{12}$.

Salicin, $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^7$, in der Rinde und den Blättern vieler Weiden, durch Auskochen mit Wasser, Entfernung fremder Stoffe durch Bleioxyd, und Abdampfen. Es krystallisirt, schmeckt sehr bitter, schmilzt bei 120° , löst sich leicht in heissem Wasser und auch in Alkohol, und giebt mit Emulsin:



(S. 313).

Arbutin, $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^7$, kommt in der Bärentraube, Arbutus Uva Ursi, vor, krystallisirt mit 1 Mol. aq, löst sich leicht in Wasser, und giebt mit Emulsin oder verdünnten Säuren

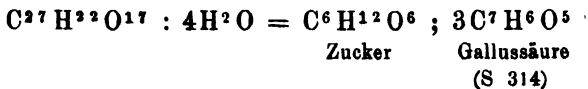


Myronsäure. $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{NS}^2\text{O}^{10}$. Zieht man schwarzen Senf mit Alkohol aus, so löst Wasser aus dem Rückstande myronsaures Kali auf, welches feine nadelförmige leichtlösliche Krystalle bildet, deren Lösung mit einem im Senf gleichzeitig enthaltenen und Myrosin genannten Ferment Zucker, Senföl und saures schwefelsaures Kali bildet. (Vgl. Senföl S. 271; 301.)

Ruberythrinsäure ist der in der Wurzel der Färber-
röthe, Rubia tinctorum, dem Krapp, enthaltene Körper, aus welchem das Alizarin entsteht (S. 318).

Gerbsäuren. Eine Gruppe amorpher Körper, in allen Theilen vieler Pflanzen vorkommend, von zusammenziehendem Geschmack, welche die Leimauflösung fällen, und (wenigstens

theilweise) die thierische Haut in Leder verwandeln, daher sie für die Gerberei von Wichtigkeit sind. Sie fällen die Eisenoxydsalze blauschwarz oder grün. — Galläpfelgerbsäure oder Tannin, $C^{27}H^{22}O^{17}$, in den Galläpfeln und im Sumach (*Rhus coriaria*). Man zieht Galläpfelpulver mit gewöhnlichem (wasserhaltigen) Aether, dem man ein wenig Alkohol zusetzt, aus, und erhält unter der Aetherschicht eine concentrirte Gerbsäurelösung, welche nach dem Verdunsten die Säure als ein weisses Pulver hinterlässt. Sie ist leicht löslich, reagirt sauer, fällt Eisenoxydsalze blauschwarz (daher Galläpfel zur Bereitung der Tinte), und wird durch manche Salze, durch Säuren, durch Leim und durch thierische Haut aus ihrer Lösung abgeschieden. Auch mit den meisten Pflanzenbasen, der Stärke und dem Albumin giebt sie unlösliche Verbindungen. Die Auflösung der Gerbsäure, weit mehr noch die ihrer löslichen Salze, zieht Sauerstoff an und färbt sich braun. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien liefert sie



Dieser Prozess erfolgt zum Theil schon in den Galläpfeln, wahrscheinlich durch ein Ferment, denn die Galläpfel liefern, besonders wenn sie längere Zeit feucht gelegen haben, Gallussäure. — Die Gerbsäure des Katechu, Kino und der China-rinden verhalten sich ähnlich, wiewohl die Eigenschaft eines Glycosids noch nicht bei allen nachgewiesen ist.

VIII. Kohlenhydrate.

Dieser nicht sehr passende Name wird einer grossen Gruppe von Stoffen beigelegt, welche zum Theil die Hauptmasse der Pflanzensubstanz bilden, und welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Atomverhältniss 2:1, also wie das Wasser enthalten. Sie sind zum Theil organisirt, von bestimmter Struktur (Cellulose), oder amorph (Gummi) oder krystallisirt (Zuckerarten). Diejenigen, welche löslich sind, haben eine bestimmte Wirkung auf das polarisirte Licht. Je

nachdem sie auf 12 At. Kohlenstoff 10—11 oder 12 At. Sauerstoff enthalten, kann man sie in drei Abtheilungen bringen.

- I. Cellulose, Stärke, Gummi. $C^6H^{10}O^5$.
- II. Rohrzucker, Milchzucker. $C^{12}H^{22}O^{11}$.
- III. Traubenzucker, Fruchtzucker. $C^6H^{12}O^6$.

I. Cellulose. Stärke. Gummi.

Cellulose (Pflanzenfaser) bildet die Substanz der Pflanzenzellen und Gefässe, und scheint an sich in allen Pflanzen dieselbe Substanz zu sein. Indessen bewirken Strukturverschiedenheiten, besonders aber der Umstand, dass sie mit Auflösungen anderer Körper durchdrungen ist, oder dass solche auf ihrer Oberfläche abgelagert sind, gewisse Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten, wie dies z. B. von der Faser des Flachses, des Hanfs und der Baumwolle bekannt ist. Durch successive Behandlung der Pflanzentheile mit verdünnten Säuren und Alkalien, mit Wasser, Alkohol und Aether sucht man fremde Stoffe fortzuschaffen, und erhält so die in den Lösungsmitteln unlösliche Cellulose annähernd rein. Sie löst sich in der blauen Auflösung von Kupfersalzen in Ammoniak, wird an sich durch Jod nicht blau gefärbt, wohl aber nach vorgängiger Behandlung mit concentrirten Säuren oder Alkalien.

Cellulose, mit Schwefelsäure angerieben, wird kleisterartig, in Wasser löslich. Die Auflösung enthält Gummi (Dextrin) und liefert beim Kochen Traubenzucker.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird sie oxydirt, wobei sich auch Oxalsäure bildet. Bringt man sie aber nur kurze Zeit in der Kälte mit Salpetersäure oder einer Mischung derselben mit Schwefelsäure zusammen, so verwandelt sie sich mit Beibehaltung ihrer Struktur in Nitrocellulose oder Pyroxylin (Schiessbaumwolle), welche blitzartig abbrennt, und durch einen Schlag heftig detonirt. In diesem Körper sind 3 bis 4 At. H durch NO^2 ersetzt. Eine dieser Verbindungen ist in alkoholhaltigem Aether löslich; eine solche Auflösung heisst Collodion und dient in der Photographie; sie hinterlässt beim Verdunsten die Nitroverbindung als eine

zarte durchsichtige Haut. Durch reducirende Stoffe wird die Nitrocellulose wieder in Cellulose zurückgeführt.

Die in den holzigen Gewächsen mit der Zeit verdickte Cellulose ist mit abgelagertern Stoffen, Stärke, Chlorophyll, Proteinstoffen gemengt, und bildet die Masse des Holzes.

Aus der Zersetzung der Cellulose und der eingeschlossenen Substanzen bei der Fäulniss entstehen die für die pflanzentragenden obersten Bodenschichten wichtigen Huminstoffe, Gemenge von braunen oder schwarzen Verbindungen sogenannter Huminsäuren mit Ammoniak und unorganischen Basen. Manche lösen sich in Alkalien mit dunkler Farbe auf, und werden durch Säuren wieder abgeschieden.

Stärke (Stärkemehl, Amylum), in den Samen (der Gräser, Leguminosen), in Wurzeln und Knollen (Kartoffeln), im Stamm von Palmen (Sagopalmen), in Früchten, als sehr kleine Körnchen in den Pflanzenzellen abgelagert.

Die Gewinnung der Stärke besteht im Allgemeinen darin, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser anreibt, die gröberen Theile durch eine passende Vorrichtung zurückhält, und die im Wasser aufgeschwemmte Stärke aus der milchigen Flüssigkeit durch Stehen sich absetzen lässt. Die im Stamm der Sagopalmen enthaltene Stärke wird noch feucht erhitzt, wobei sie durchscheinende Körner bildet, in denen sich eine gewisse Menge Gummi gebildet hat.

Die Stärkekörner unterscheiden sich je nach ihrem Ursprung durch ihre Grösse und Form; sie besitzen eine schichtenförmige Struktur. In kaltem Wasser sind sie unlöslich; bei 60—70° aber quellen sie in Wasser auf und geben den Kleister, der zu einer farblosen durchsichtigen Masse eintrocknet. Durch freies Jod wird feste Stärke oder Kleister intensiv blau gefärbt (S. 38). Auf 150—200° erhitzt, verwandelt sich die Stärke in Dextrin (Gummi). Durch längeres Kochen mit Wasser geht die Stärke in den löslichen Zustand über, und bildet eine optisch rechts drehende Auflösung, welche noch auf Jod reagirt. Dieselbe Veränderung bringen noch schneller verdünnte Säuren so wie die im Gerstenmalz enthaltene Diastase hervor, sie führen aber die Stärke sehr bald in Dextrin und dann in Traubenzucker über. — Besondere Stärkearten sind das Inulin, in den Wurzeln von Inula Helenium und

den Georginenknollen, welches sich in heissem Wasser ohne Kleister zu bilden löst, optisch linksdrehend ist und von Jod nicht blau gefärbt wird, und das Lichenin (Flechtenstärke), in Flechten, z. B. im isländischen Moos enthalten, welches mit Wasser gekocht eine dicke Gallerte giebt.

Dextrin und Gummi. — Das aus Stärke durch Erhitzen, durch verdünnte Säuren oder durch Gerstenmalz entstehende Dextrin hat mit dem Gummi die Löslichkeit in Wasser gemein, und eine solche Lösung ist schleimig und klebend, die des Dextrins ist jedoch rechtsdrehend, die von Gummi linksdrehend. — Gummi ist ein allgemein verbreiteter Stoff in Pflanzen, fliesst aus manchen reichlich aus, so das arabische G. aus Acacia-Arten, Kirsch- und Pflaumengummi aus den betreffenden Stämmen. Reines Gummi ist amorph, ungefärbt, bildet schon mit kaltem Wasser eine schleimige, klebende (links drehende) Lösung, ist aber in Alkohol unlöslich. Dextrin und Gummi werden durch verdünnte Säuren oder durch Malzaufguss in Traubenzucker verwandelt. Salpetersäure liefert mit Gummi Oxalsäure, Weinsäure und Schleimsäure ($C^6H^{10}O^8$) (S. 304).

An das Gummi reihen sich der Pflanzenschleim, welcher mit Wasser eine dicke aufgequollene Masse giebt, und besonders reichlich im Leinsamen, Quittenkernen, Traganth, Salep, Altheewurzel und gewissen Algen enthalten ist, und das Pektin an, welches im Mark von Wurzeln und Früchten sich findet, und die Ursache ist, dass deren Säfte Gallerten liefern.

II. Rohrzucker. Milchzucker.

Rohrzucker. Kommt im Zuckerrohr, den Runkelrüben, dem Zuckerahorn, einigen Palmen u. s. w. vor, und wird namentlich aus dem Saft des Zuckerrohrs in den Tropengegenden, nach Abscheidung fremder Stoffe durch Kalkwasser und Aufkochen gewonnen. Die zur Syrupdicke abgedampfte Lösung liefert gelben oder braunen Rohrzucker (Muscovade) und schwarzbraunen Syrup (Melasse). Der erstere wird in Europa raffiniert, d. h. aufgelöst, mit Ochsenblut geklärt, durch Knochenkohle filtrirt und in Vacuumpfannen zur Krystallisation

abgedampft, welche sich in den Formen vollendet. Die Zuckergewinnung aus Runkelrüben geschieht in ähnlicher Art, nur fällt die Darstellung des Rohzuckers fort.

Farblose durchsichtige zwei- und eingliedrige Krystalle (im Kandis frei ausgebildet). Schon in $\frac{1}{4}$ Th. Wasser löslich; deshalb hat er auch in fester Form einen intensiven und rein süssen Geschmack. Auch in wässerigem Alkohol löst er sich auf. Die Auflösung ist rechtsdrehend. Gegen Alkalien und alkalische Erden verhält er sich wie eine schwache Säure; so löst sich Kalk (auch Baryt und Bleioxyd) in Zuckerlösung, wobei feste Verbindungen (Saccharate) entstehen. Der Rohrzucker schmilzt bei 160° , wird dabei amorph (Masse der Bonbons), kehrt aber allmählig in den krystallisirten Zustand zurück. Auch durch langes Kochen seiner Auflösung verliert er die Fähigkeit, zu krystallisiren. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verwandelt er sich in Caramel, eine amorphe linksdrehende Modifikation, die dem Schleimzucker nahe steht oder mit diesem identisch ist. In stärkerer Hitze zersetzt er sich, entwickelt Gase und Dämpfe (darunter Essigsäure und Aceton) und hinterlässt eine lockere glänzende Kohle.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht der Rohrzucker in Trauben- und Schleimzucker über. Aber auch organische Säuren bewirken diese Umwandlung, daher ist der in sauren Pflanzensäften vorkommende Zucker stets Traubenzucker. Durch Hefe werden zunächst dieselben Körper gebildet, bevor die Gährung eintritt. Rohrzucker als solcher ist nicht gährungsfähig.

Milchzucker. Findet sich ausschliesslich in der Milch, einer Auflösung von ihm² und von Casein, in welcher Fetttheilchen (Butter) fein vertheilt sind. Nach Abscheidung des Fettes und des Caseins (durch Lab) erhält man ihn aus der stark eingedampften Flüssigkeit (Molken) in harten Krystallen, welche schwach süss schmecken, sich in Wasser langsam lösen, und deren Lösung rechtsdrehend ist. Er ist $C^{12}H^{22}O^{11} + aq$, enthält also 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 150° fortgeht. Durch Austreten noch eines Mol. Wasser in stärkerer Hitze entsteht auch aus ihm eine amorphe Masse. Verdünnte Säuren verwandeln ihn in einen dem Traubenzucker sehr

ähnlichen und gährungsfähigen Körper, Lactose. Casein verwandelt ihn in der Wärme in Milchsäure, Salpetersäure in Schleimsäure (S. 304), sodann in Oxalsäure.

III. Traubenzucker. Fruchtzucker.

Traubenzucker. In allen süssen und säuerlichen Früchten, im Honig, im Harn bei der Zuckerharnruhr, in kleiner Menge im Blut. Bildet sich aus Cellulose und Stärke durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch gekeimte Gerste (Malz) und wird in dieser Weise im Grossen (als Stärkezucker, Malzzucker) dargestellt. Ebenso entsteht er aus Rohrzucker (s. vorher). Endlich ist er ein Spaltungsprodukt der Glycoside (S. 343). Er krystallisirt nicht deutlich. Die aus der syrupdicken Lösung sich abscheidenden warzenförmigen Aggregate enthalten 1 Mol. Krystallwasser, $C^6H^{12}O^6 + aq$. Er schmeckt minder süss als Rohrzucker, fest sowohl in Lösung, löst sich überhaupt weniger leicht wie jener. Seine Auflösung ist rechts drehend, wie die des Rohr- und Milchzuckers. Mit Chlornatrium bildet er eine gut krystallisirende sechsgliedrige (oder zweigliedrige) Verbindung, $2(C^6H^{12}O^6 + NaCl) + 3aq$, welche auch wohl aus eingedampftem, diabetischen Harn anschießt. Bei 100° wird er wasserfrei, in höherer T. amorph, braun; er geht mit Basen sowohl als mit organischen Säuren feste Verbindungen ein. Er ist an sich gährungsfähig; Hefe bildet Alkohol und Kohlensäure, Proteinstoffe erzeugen Milchsäure und Buttersäure.

Fruchtzucker. Eine amorphe Zuckerart, sehr leicht löslich und links drehend, bildet einen Theil des Honigs und entsteht aus Rohr- und Traubenzucker, schon durch längeres Erhitzen ihrer Lösungen, ist daher in den Melassen oder Syrupen enthalten. Er verhält sich chemisch wie Traubenzucker.

Ausser diesen Zuckerarten giebt es noch eine Reihe anderer ihnen isomerer, die zum Theil aus Pflanzen ausschwitzen.

Versetzt man die Auflösung eines Kupfersalzes mit der von Zucker, so wird durch Kaliumhydroxyd kein Niederschlag hervorgebracht, sondern eine blaue Auflösung, ähnlich der durch Ammoniak. Bei Anwendung von Rohrzucker bleibt diese Auflösung auch beim Erhitzen unverändert; Traubenzucker, Fruchtzucker und Milchzucker aber wirken reducirend; es scheidet sich rothes Kupferoxydul ab. Ebenso reduciren diese letzteren eine mit Ammoniak versetzte Silberlösung.

Traubenzucker bräunt sich durch Kalilauge, Rohrzucker nicht. Letzterer schwärzt sich mit Schwefelsäure, Traubenzucker nicht.

IX. Proteinstoffe.

Im Pflanzen- und Thierorganismus kommt eine Gruppe sehr wichtiger stickstoffreicher Körper vor; welche man Proteinstoffe oder Eiweisskörper nennt. Die Zusammensetzung aller ist vielleicht dieselbe (50—54 pCt. Kohlenstoff, 7 pCt. Wasserstoff, 15,5—16,5 Stickstoff, 22—24 Sauerstoff), und ihre Unterschiede sind wahrscheinlich theils in ihrer Structur, theils in der Gegenwart anderer Körper (z. B. Kalium oder Natrium, phosphorsaurer Salze) begründet. Ausserdem enthalten sie 1—1,5 pCt. Schwefel. Die meisten scheinen in zwei Zuständen zu existiren, einem löslichen (in Pflanzensäften, im Ei, Blut, Milch etc.) und einem unlöslichen (Muskelelbrin des Fleisches). Die löslichen haben die Eigenschaft, beim Erhitzen ihrer Lösung sich in unlöslicher Form abzuscheiden (das Gerinnen oder Coaguliren). Die unlöslichen haben eine bestimmte organische Structur (Fasern, Bündel, Kugeln). Getrocknet sind sie amorph, unlöslich in Alkohol und verdünnten Säuren. In Alkalien lösen sie sich auf, ebenso in Essigsäure und mit violetter Farbe in Chlorwasserstoffsäure. Ihre Lösungen werden durch Metaphosphorsäure, durch Gerbsäure etc. gefällt. Feucht gehen sie rasch in Fäulniss über, wobei zahlreiche Zersetzungsprodukte (auch Schwefelwasserstoff) sich bilden. Bei der trocknen Destillation erfolgt ähnliches. Auch durch Oxydationsmittel entstehen manchfache Verbindungen (Säuren der Essigsäurereihe, Aldehyde, Cyanverbindungen, Glieder der aromatischen Gruppe).

Gewisse Reaktionen sind allen gemein, so z. B. die Bildung von Leucin und Tyrosin durch Säuren oder Alkalien, (s. Albumin). Ihre Constitution ist noch ganz unbekannt; nicht einmal ihr Mol. hat sich bisher feststellen lassen.

Im Allgemeinen unterscheidet man Albumin, Fibrin und Casein.

Albumin (Eiweiss). In allen Pflanzensäften ist es aufgelöst enthalten, weshalb dieselben beim Erhitzen gerinnen. Allein der Typus dieser Abtheilung ist das Albumin der Eier. Dampft man die mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösung in gelinder Wärme ab, so bleibt es in löslicher Form zurück, enthält aber unorganische Stoffe, namentlich Natron. Seine Auflösung gerinnt bei etwa 70°. — Albumin ist im Blut, Chylus, der Lymphe aufgelöst, tritt auch in gewissen Krankheiten im Harn auf.

Durch Kochen mit Säuren oder durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bildet das Albumin zwei krystallisirte Körper, Tyrosin, $C^9H^{11}NO^3$, in Wasser schwer löslich, mit den Eigenschaften einer schwachen Säure und Basis, und daneben Leucin, $C^6H^{12}NO^3$, welches leichter löslich ist, und beim Erhitzen in Amylamin und Kohlensäure zerfällt.

Fibrin. Wird Mehl, namentlich Weizenmehl, mit Wasser geknetet, so löst sich Albumin auf, Stärke schwimmt sich fort und es bleibt eine zähe, klebende Masse, Kleber genannt, zurück, dessen in kochendem Alkohol unlöslicher Theil das Pflanzenfibrin darstellt, nahe übereinstimmend mit dem Thierfibrin des Bluts, welches durch Schlagen desselben als fadenziehende weisse Masse sich abscheidet. Beide sind an sich in Wasser unlöslich. Blutfibrin ist in Salpeterlösungen löslich, und wird beim Erhitzen daraus coagulirt. Hierher oder zum Albumin gehört auch der rothe Proteinstoff der Blutkörperchen, das Hämoglobin, welches in Wasser eine rothe Auflösung bildet, etwa 0,5 pCt. Eisen enthält, Gase absorhirt, und sich in einen krystallisirten Körper, Hämatokrystallin, verwandeln kann. Das Muskelfibrin (Syntonin) bildet die Hauptmasse der Muskelfaser und weicht in mancher Hinsicht vom Blutfibrin ab.

Casein. In den Bohnen, Erbsen, Linsen u. s. w. ist

das in Wasser lösliche Pflanzencasein oder Legumin enthalten, welches durch Essigsäure gallertartig gefällt wird. Aber die ursprüngliche Lösung des Caseins gerinnt nicht beim Erhitzen, sondern bildet nur eine Haut. Hierher gehört auch das Emulsin der Mandeln etc. (S. 311) und der beim Keimen der Gerste sich bildende, Diastas genannte aber noch nicht rein dargestellte Körper, welcher Stärke in Traubenzucker verwandelt (S. 347). Die dazu erforderliche T. ist etwa 70° . — Das Thiercasein (Käsestoff) findet sich in der Milch und im Eigelb, und wird aus ersterer nach dem Abrahmen und Verdunsten zur Trockne erhalten, indem man das Fett durch Aether entfernt, den Rest auflöst, und Alkohol hinzufügt, wodurch das Casein gefällt wird. An und für sich, ohne Gegenwart von Alkalien oder Salzen, scheint es unlöslich zu sein. Seine Lösung verhält sich beim Erhitzen wie die des Legumins. Durch Säuren, auch durch Essigsäure, wird es gefällt. Coagulirt wird es nur durch die innere Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) bei 50 bis 60° , weshalb man sich dieses Mittels bei der Bereitung des Käses bedient, der aus Casein und Fett besteht.

X. Gallenstoffe.

Die aus venösem Blut in der Leber sich ausscheidende Galle, welche für die Verdauung wesentlich ist, enthält 12 bis 14 pCt. fester Bestandtheile und reagirt alkalisch. Unter jenen herrschen die Kali- und Natronsalze der Cholsäure und der Choleinsäure vor.

Cholsäure, $C^{26}H^{43}NO^6$, bildet feine Nadeln, ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich, schmeckt süßlich bitter, schmilzt, zersetzt sich aber in der Wärme, und ist monohydrisch. Ihre leicht löslichen Alkalisalze haben einen süßen Geschmack.

Choleinsäure, $C^{26}H^{45}NSO^7$, ist im freien Zustande sehr leicht zersetzbar, man kennt daher nur Salze von ihr.

Werden beide Säuren mit verdünnten Alkalien erhitzt, so entsteht Cholalsäure, und neben dieser aus der Cholsäure Glycin (S. 312), aus der Choleinsäure Taurin.

Cholalsäure, $C^{24}H^{40}O^5$, zweigliedrige Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, giebt, mit Zucker und Schwefelsäure erwärmt, gleich der Cholsäure eine violette Färbung.

Die Cholsäure erleidet dieselbe Zersetzung auch durch Säuren, nur erscheint dann neben dem Glycin die amorphe Choloidinsäure, und bei längerer Wirkung das gleichfalls amorphe unlösliche Dyslysin, $C^{24}H^{36}O^3$.

Taurin, $C^2H^7NSO^3$, bildet schöne zwei- und eingliedrige Krystalle, ist schwerlöslich in kaltem Wasser. Es lässt sich durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak künstlich darstellen (S. 291).

Neben den Verbindungen der beiden Gallensäuren enthält die Galle das Cholesterin, $C^{26}H^{44}O$, welches auch Concretionen (Gallensteine) bildet und sich im Blut, Gehirn, selbst in Pflanzenstoffen nachweisen lässt. Glänzende Blättchen, des zwei- und eingliedrigen Systems, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, bei 140° schmelzend, bei 360° siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Von Alkalien wird es nicht angegriffen. In chemischer Hinsicht verhält es sich analog einem Alkohol.

XI. Die leimgebenden Gewebe.

Die organisirten wichtigen Theile des Thierkörpers, welche als Knorpel, Sehnen, Zellgewebe, seröse Häute u. s. w. bezeichnet werden, haben das gemein, dass sie in Wasser unlöslich sind, aber bei längerem Kochen sich in Leim verwandeln, dessen Lösung beim Erkalten gelatinirt, doch findet zwischen dem gewöhnlichen Leim (Glutin) und dem Knorpelleim (Chondrin) eine gewisse Verschiedenheit statt. Der erstere ist besonders reichlich in den Knochen, im Horn, in der Fischblase (Hausenblase) enthalten; er wird durch Gerbsäure gefällt, enthält etwa 18 pCt. Stickstoff und ein wenig Schwefel, und liefert bei der trocknen Destillation eine gewisse Zahl flüchtiger Basen (Amine). Gegen Oxydationsmittel verhält er sich den Proteinstoffen ähnlich.

Das Chondrin wird aus seiner Lösung auch durch andere

Säuren, sowie durch Thonerde, Eisenoxyd und Bleisalze gefällt, was beim Glutin nicht der Fall ist. Es scheint etwas weniger Stickstoff zu enthalten.

Man kennt jedoch diese Körper noch nicht im reinen Zustande, frei von unorganischen Bestandtheilen (kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk).

Chemische Gesetze und Theorieen.

Physikalische und chemische Erscheinungen führen nothwendig zu der Vorstellung: jede Art von Materie bestehe aus getrennten kleinsten Theilen, Atomen oder Molekülen, welche für chemische oder physikalische Kräfte untheilbar sind.

Der amorphe und krystallisirte Zustand (S. 2), die Isomorphie und Heteromorphie (S. 4. 5), die Enantiomorphie, das Gebiet der Molekularerscheinungen, also die Aggregatzustände und ihre Aenderung, Elasticität, Härte und Dichte, die durch die Wärme hervorgebrachte Volumänderung, überhaupt die jetzt geltende Ansicht von der Natur der Wärme (mechanische Wärmetheorie), die Lehre von der Wellenbewegung des Lichts und der Polarisirung desselben, so wie die Gesetze der Farbenzerstreuung — alle diese physikalischen Erscheinungen finden ihre Erklärung nur unter der Annahme, die Materie bestehe aus kleinsten Theilen.

Die erste und wichtigste aller chemischen Erscheinungen, die Erscheinung der chemischen Verbindung ist unter der Voraussetzung, die Materie sei ein Kontinuirliches, nicht erklärbar. Das räumliche nebeneinander Fortbestehen verschiedener Arten von Materie (der Bestandtheile) in einem in allen seinen Theilen physikalisch gleichartigen Ganzen (der Verbindung) wird aber leicht begreiflich, wenn man sich denkt, jede Art von Materie bestehe aus kleinsten Theilen,

und bei der chemischen Wirkung der Körper auf einander lagern sich die kleinsten Theile des einen an und zwischen die des anderen.

Und gleichwie der Begriff „Verbindung“ unserer Wissenschaft ausschliesslich angehört, so auch der der Isomerie (S.18). Auch er lässt sich nur unter der Voraussetzung fassen, dass die Anordnung der kleinsten Theile die Natur eines Körpers bestimme, und dass eine veränderte Stellung derselben einen materiell gleichen und doch ganz anderen Körper erzeugen könne.

Endlich und vor allem sprechen die Gesetze, welche die Verbindungsverhältnisse der Körper ausdrücken, das Gesetz der einfachen und der vielfachen Proportionen, mit allem Nachdruck für die atomistische Vorstellung von der Materie. Diese Gesetze erscheinen als eine nothwendige Folge des Vorhandenseins kleinster Theile, und wenn sie auch dasselbe nicht beweisen, so sind sie doch immer als eine vorzügliche Stütze für die Atomenlehre betrachtet worden. (Fechner über die physikalische und philosophische Atomenlehre. 2. Aufl. Leipzig 1855).

Nennen wir die kleinsten Theile einstweilen Atome, so ist klar, dass dieselben als unzerstörbar, absolut fest und undurchdringlich gedacht werden müssen und dass die wesentlichen Eigenschaften der Materie, d. h. Raumerfüllung und Schwere eben Eigenschaften der Atome sind. Jede Erscheinung, jede Veränderung, welche wir an den Körpern wahrnehmen, setzt eine Ursache voraus. Diese Ursache nennen wir Kraft, und schon im Alterthum haben griechische Philosophen den Satz aufgestellt: Jede Veränderung in der Körperwelt ist durch die Bewegung der Atome hervorgerufen.

Diese Idee nun ist hinsichtlich der Wärme in den letzten Decennien in glänzender Weise in die Physik aufgenommen worden; der Satz: Wärme ist eine besondere Art von Bewegung steht an der Spitze der mechanischen Wärmetheorie, welche von J. R. Mayer begründet, von Joule experimentell, von Clausius, Krönig u. A. mathematisch weiter ausgebildet wurde. Diese für die Chemie äusserst wichtige Theorie behauptet, dass die Wärmeerscheinungen auf Bewegungen in der Masse der Körper beruhen, sie setzt

also voraus, dass letztere aus frei beweglichen kleinsten Theilen bestehen, aus Molekülen, wie man sie gewöhnlich nennt, wenn es sich um physikalische Vorgänge handelt.

Im Gaszustande haben die Moleküle unstreitig ihre grösste Beweglichkeit. Die mechanische Wärmetheorie lehrt, dass die Gasmoleküle sich in steter Bewegung befinden, dass jedes einzelne Molekül sich mit constanter Geschwindigkeit geradlinig fortbewegt, dass es, an die einschliessenden festen Wände anstossend, als vollkommen elastischer Körper zurückgeworfen wird, und seine Bewegung continuirlich fortsetzt. Der Stoss gegen die Wände summirt sich zu dem Druck (der Spannkraft, Tension), welchen die Gase bekanntlich auf die Oberfläche der sie umschliessenden Körper ausüben.

Wird ein eingeschlossenes Gasvolum erwärmt, so wächst dieser Druck, d. h. die Bewegung der Moleküle wird beschleunigt.

In Bezug auf die Gase lehrt die Physik zwei Gesetze:

1) Das Volum ist umgekehrt proportional dem Druck (der Spannkraft). (Mariottesches Gesetz).

2) Die Volumänderung, welche die Gase durch die Wärme erleiden, ist bei derselben Temperaturgrösse für alle die nämliche (Gesetz der gleichen Ausdehnungscoefficienten).

Die mechanische Wärmetheorie stellt beide Gesetze als nothwendig dar. Sie fordert aber auch, dass in gleichen Volumen aller Gase, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, die gesammte lebendige Kraft der geradlinigen Bewegung der Moleküle gleich gross sei, oder was dasselbe ist: dass in gleichen Volumen die Zahl der Moleküle gleich sei. Gasvolumen haben dieselbe Temperatur, heisst nichts anderes als: der mittlere Werth der gesammten lebendigen Kraft, mit welcher sich die Moleküle geradlinig fortbewegen, ist in ihnen gleich gross.

Schon längst hatte man aus dem Gesetz der gleichen Ausdehnungscoefficienten geschlossen, dass gleiche Gasvolumen gleichviel materielle Theile enthalten. Wir wissen nichts über die absolute Anzahl der Moleküle in einem bestimmten Volum, nichts über ihre absolute Grösse und ihre Abstände, müssen aber annehmen, dass letztere bei den Gasen ausserordentlich gross seien im Vergleich zu der Masse der kleinsten Theile

selbst, und dass Temperatur und Druck die Grösse dieser Entfernungen bestimmen. Die beiden physikalischen Gesetze, welche zuvor genannt wurden, führen zu dem Schluss, dass bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die Entfernungen der Moleküle von einander gleich gross seien, oder dass in gleichen Gasvolumen gleichviel Moleküle vorhanden seien, wenn die Raumerfüllung der materiellen Punkte selbst verschwindend klein gedacht wird gegen ihre Abstände.

Als Gay-Lussac das Gesetz der Verbindung der Gase nach einfachen Raumverhältnissen (S. 9) entdeckt hatte, stellte der italienische Physiker Avogadro den Satz auf:

Gleiche Volume aller Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleich grosse Zahl von Molekülen.*)

Er nannte die physikalisch gleichen Theilchen zusammengesetzter Gase *molécules intégrantes*, und erklärte sie für Gruppen von physikalisch und chemisch gleichen kleinsten Theilen (der Bestandtheile), der *molécules élémentaires*; er sagte schon damals: wenn gleiche Volume Wasserstoff, Chlor und Chlorwasserstoff gleichviel Moleküle einschliessen, so muss nicht blos das Chlorwasserstoffmolekül, sondern auch jedes Wasserstoff- und jedes Chlormolekül ein Aggregat von zwei Elementarmolekülen sein. (S. 13).

Wir sind heute gezwungen, den Satz von Avogadro in seinem ganzen Umfange anzunehmen; wir nennen die *mol. intégrantes* Moleküle, die *mol. élémentaires* Atome (S. 12).

Eine unmittelbare Folge dieses Satzes ist:

Die Gas-V. G. sind die Gewichte einer gleichen Zahl von Molekülen. (S. 12).

Die Gas-V. G. verhalten sich wie die Gewichte je eines Moleküls (die Molekulargewichte). (S. 12).

Bei Annahme derselben Einheit für beide sind die Gas-V. G. zugleich die Molekulargewichte. (S. 12).

Gase von einfachen d. h. unzerlegten Körpern und Gase chemischer Verbindungen folgen dem Mariotteschen Gesetz und dem der gleichen Ausdehnungscoëfficienten in gleicher Weise; sie sind in physikalischer Hinsicht gleich; der Satz

*) Journ. de Phys. 1811.

Avogadro's findet auf alle Anwendung. Die Mol. zusammengesetzter Gase sind ebenso untheilbar durch physikalische Kräfte, wie die der einfachen Gase, allein sie sind theilbar durch chemische Kräfte, und die daraus hervorgehenden kleinsten Theile nennen wir Atome. Von Atomen ist mithin nur bei Elementen die Rede.*)

Die elementaren Gase verbinden sich nach einfachen Raumverhältnissen; sind in gleichen Vol. gleichviel Mol. enthalten, und besteht jedes Mol. aus je zwei Atomen, so sind auch in gleichen Vol. gleichviel Atome enthalten, und die Gewichte gleicher Volume, die Gas-V. G., drücken zugleich das Verhältniss der Atomgewichte aus. Da nun die Gewichte der sich verbindenden Gasvolume zugleich das Verhältniss der Verbindungsgewichte der betreffenden Elemente sind, so werden die Begriffe Verbindungsgewicht und Atomgewicht identisch. Dadurch, dass man für die Gas-V. G. und die Atg. der Elemente als gemeinsame Einheit den Wasserstoff = 1 setzt, wird das Atg. eines Elements gleich seinem Gas-V. G., und wenn das Mol. eines Elements zwei At. einschliesst, so sind die Mol. Gewichte der Elemente gleich dem Gewicht von 2 At. und zugleich von 2 Vol. seines Gases.

Der Avogadro'sche Satz lehrt aber auch, dass das Mol. Gew. einer Verbindung gleich dem Gewicht von zwei Vol. ihres Gases sein muss (gleiche Vol. aller Gase enthalten gleichviel Mol.); kennen wir das Gas-V. G. einer Verbindung, so kennen wir auch ihr Mol. Gew.; es ist gleich dem zweifachen Gas-V. G.

Daher ist wie bei

	Gas-V. G. ¹ oder Atg.	Mol. Gew.
Wasserstoff	1	2
Stickstoff	14	28
Sauerstoff	16	32
Chlor	35,5	71
ebenso bei	Gas-V. G.	
• Chlorwasserstoff	18,25	36,5

*) Nach Analogie kann man die kleinste Menge einer Atomgruppe in einer Verbindung, in welcher sie die Stelle eines Elements vertritt, gleichfalls ein Atom nennen.

Wasser	9	18
Ammoniak	8,5	17

Die Symbole der Elemente drücken ihre Atg. (Wasserstoff = 1) aus; die Formel einer Verbindung bezeichnet ihr Mol. Gew., d. h. diejenige Menge des Körpers, welche in Gasform denselben Raum einnimmt, wie 2 Vol. Wasserstoff oder 2 Vol. Sauerstoff oder 2 Vol. Chlor etc.

Also	Atg.	Mol. G.	Mol. G.
H =	1	2	HCl = 36,5
N =	14	28	H ² O = 18
O =	16	32	H ³ N = 17
Cl =	35,5	71	

36,5 Grm. Chlorwasserstoff, 18 Grm. Wasser, 17 Grm. Ammoniak erfüllen in Gasform denselben Raum, wie 2 Grm. Wasserstoff oder 32 Grm. Sauerstoff oder 71 Grm. Chlor etc.

Bestimmung der Molekulargewichte.

Da das Mol. G. eines Körpers gleich dem Gewicht von zwei Vol. seines Gases ist, so bedarf es blos der Bestimmung seines G.-V. G.; das Doppelte dieser Grösse, oder das Gewicht von 2 Vol., ist das Mol. G. des betreffenden Körpers.

Diese Bestimmung setzt voraus, dass der Körper flüchtig sei, und dass er in Gasform sich wägen lasse. Von den Elementen sind einige bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor); andere lassen sich leicht in Gas verwandeln (Brom, Jod, Phosphor, Schwefel, Selen, Quecksilber), andere bedürfen dazu einer höheren Temperatur (Arsen, Tellur, Antimon, Kadmium, Zink u. s. w.). Die Methoden zur Bestimmung des Gas-V. G. sind zwar für gewöhnliche Gase sehr einfach, erfordern aber grosse Genauigkeit in der Ausführung, und werden schwierig, wenn es sich um schwerflüchtige Körper handelt. Die Resultate können bei diesen nur als Annäherungen betrachtet werden.

Bei weitem schärfer sind die Resultate der Gewichtsanalyse vieler chemischer Verbindungen. Hat man durch dieselbe das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile ermittelt, so ist dadurch sehr oft das Gas-V. G. nicht blos der Verbin-

dung selbst, sondern auch des einen ihrer Bestandtheile und hiermit auch das Mol. G. bestimmt.

So z. B. ist das Gas-V. G. vom Chlor = 35,23 gefunden (Regnault). Andererseits ergiebt die Gewichtsanalyse des Chlorwasserstoffs, dass 1 Th. Wasserstoff mit 35,5 Th. Chlor verbunden sind. Die Zahl 35,5 ist also das Verbindungsge-
wicht oder das Atomgewicht des Chlors und zugleich sein Gas-V. G. und man pflegt zu sagen: das berechnete Gas-V. G. des Chlors sei = 35,5, das gefundene = 35,23. So werden stets, wenn dies thunlich ist, die Gas-V. G. nach den Ergebnissen der Analyse corrigirt. Es ist also 1 Mol. HCl nicht = $1 + 35,23 = 36,23$, sondern = $1 + 35,5 = 36,5$, und das Mol. des Chlors (Cl^2) nicht = $2 \cdot 35,23 = 70,46$, sondern = $2 \cdot 35,5 = 71$.

Was von den Elementen gilt, das gilt auch von Verbindungen. Auch bei ihnen wird das beobachtete Gas-V. G. durch die Analyse controlirt, und so das Mol. Gew. ermittelt.

Das Gas-V. G. des Phosphorwasserstoffs fand H. Rose = 16,6. Der Gewichtsanalyse zufolge sind in ihm 31 Gewthle. Phosphor = 1 At. mit 3 Gewthl. Wasserstoff = 3 At. verbunden. Diese 34 Gewthle. sind das Gewicht von 2 Vol. des Gases oder das Mol. Gew. von H^3P ; sein berechnetes Gas V. G. ist mithin = 17.

So wenig genau aber auch manche direkte Bestimmungen von Gas-V. G. schwerflüchtiger Körper sein mögen, so wichtig sind sie doch, weil sie in jedem Fall erkennen lassen, ob das Mol. G. eine bestimmte Grösse oder ein Bruchtheil oder ein Vielfaches derselben sei.

Diejenigen Gase, welche bei einer gewissen Temperatur ihren Gaszustand verlieren (coërcible Gase und Dämpfe) folgen häufig dem Mariotteschen Gesetz erst in einem grösseren oder geringeren Abstände von ihrem Verdichtungspunkt. Erst nachdem sie die erforderliche Temperatur erlangt haben, besitzen sie die Eigenschaften vollkommener (permanenter) Gase. Hiermit hängt die Erscheinung zusammen, dass manche erst dann ein constantes Gas-V. G. zeigen, wenn sie bis zu einer gewissen höheren Temperatur erhitzt worden sind, unterhalb derselben aber einen höheren, mit steigender T. jedoch stetig abnehmenden Werth für die sogenannte Dampfdichte geben.

Dieser Umstand ist also für die Kenntniss des wirklichen Gas-V. G. von Bedeutung.

Der Schwefel siedet bei 450° ; Dumas und Mitscherlich bestimmten sein Gas-V. G. bei etwa 500° und fanden dasselbe = 96 bis 100 ($H = 1$). Später zeigte Deville, dass das Schwefelgas mit steigender Temperatur an Dichte verliert, die bei 600° nur 72, bei 700° nur 40, bei $862^{\circ} = 32$ ist, und von da ab sich nicht mehr ändert^{*)}. Der Schwefel muss also 400° über seinen Siedepunkt erhitzt werden, bevor sein Gas-V. G. beständig wird; untrennbar geht er erst bei 860° in den vollkommenen Gaszustand über.

Da das Verbindungsgewicht oder Atg. des Schwefels = 32 ist, also Gas-V. G. = Atg., so folgt der Schwefel der Avogadro'schen Regel, und sein Mol. G. ist = 64 = dem doppelten Gas-V. G. — Vor Deville's Untersuchungen nahm man sein Gas-V. G. = $3 \cdot 32 = 96$, also musste 1 Vol. seines Gases = 3 At. gesetzt werden.

Auch bei Verbindungen beobachtet man solche Aenderungen des Gas-V. G. Die Essigsäure = $C^2H^4O^2$ siedet bei 118° ; ihre Dampfdichte ist bei $150^{\circ} = 39,6$, bei 240° und darüber hinaus nur 30. Diese Zahl ist das wahre Gas-V. G.; ihr Mol. = 2 Vol. = 60 ist zugleich durch ihre Formel ausgedrückt, in welcher $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$ sind.

Wir kommen weiterhin auf die Gas-V. G. noch einmal zurück.

Die Atomgewichte der Elemente.

Die Feststellung der Atg. ist eine der wichtigsten aber auch eine der schwierigsten Aufgaben in der Chemie. Da die Atg. nichts anderes sind als die Verbindungsgewichte der Körper, so kommt es darauf an, das Gewichtsverhältniss genau zu ermitteln, in welchem sich zwei Elemente mit einander verbinden, und die Zahlen auf eine Einheit (als welche jedes Element dienen kann) zu beziehen.

Die Aufgabe würde hiermit gelöst sein, wenn die Elemente sich nur in einem Verhältniss mit einander verbänden. Gesetzt, es wären alle Verbindungen des Sauerstoffs mit den

^{*)} Bineau fand bei 834° — 1162° die Zahl 34,1.

übrigen Elementen genau analysirt, man wüsste also, wieviel von jedem sich mit 16 Th. = 1 At. Sauerstoff verbindet, so würden die bezüglichen Mengen die Atg. der einzelnen sein, da man alle diese Verbindungen als $R + O$ betrachten könnte, und diesen Atg. läge die Einheit des Wasserstoffs zum Grunde.

Wir haben aber das Gesetz der vielfachen Verbindungsverhältnisse kennen gelernt (S. 8) und dies hat zur Folge, dass der absolute Werth der Atomgewichte nicht von dem Gewichtsverhältniss (den Verbindungsgewichten), sondern von gewissen Annahmen abhängt.

Sauerstoff und Eisen gehen zwei Verbindungen ein; im Eisenoxydul sind 3,5 Th. Eisen mit 1 Th. Sauerstoff, im Eisenoxyd sind 3,5 Th. Eisen mit 1,5 Th. Sauerstoff oder 2,33 Th. Eisen mit 1 Th. Sauerstoff verbunden. Bei gleichen Mengen Eisen verhält sich der Sauerstoff in ihnen = 2 : 3, bei gleicher Menge Sauerstoff verhält sich das Eisen in ihnen = 3 : 2. Ist 1 At. Sauerstoff = 16, so sind 16 Th. Sauerstoff im Oxydul mit 56 Th. Eisen, im Oxyd mit $\frac{3}{2} \cdot 56 = 37,33$ Th. Eisen in Verbindung. Nimmt man an, das Eisenoxydul bestehe aus 1 At. Eisen und 1 At. Sauerstoff, sei FeO , so ist das Atg. des Eisens = 56. Dann enthält das Eisenoxyd gegen 2 At. Eisen 3 At. Sauerstoff = Fe^2O^3 . Nimmt man aber an, das Eisenoxyd sei eine Verbindung von 1 At. Eisen und 1 At. Sauerstoff, so ist das Atg. des Eisens nur $\frac{2}{3}$ von 56 = 37,33; dann ist das Eisenoxydul nothwendig eine Verbindung von 3 At. Eisen und 2 At. Sauerstoff. Also

	entweder	oder
Eisenoxydul	FeO	Fe^3O^2
Eisenoxyd	Fe^2O^3	FeO

Das Eisen hat also zwei Verbindungsgewichte, und andere Elemente haben deren noch mehr. Man sieht also, dass die Begriffe Atg. und Verb. G. sich nicht in allen Fällen decken. Wir wollen vorläufig noch nicht die Gründe untersuchen, welche für die eine oder andere Annahme sprechen. So viel steht jedoch fest: Nur diejenigen Elemente, welche im Gaszustande gewogen werden können, lassen erkennen, ob die aus der Gewichtsanalyse abgeleiteten Atomgewichte, oder ein Vielfaches oder ein Bruchtheil als richtig zu betrachten seien.

Bevor wir der chemischen und physikalischen Hilfsmittel

erwähnen, welche bei Atomgewichtsbestimmungen benutzt werden, werfen wir einen Blick auf die Art und Weise, wie man die Verbindungsgewichte der Elemente, also ihren relativen Werth, ermittelt.

Diese ihre relative Grösse geht aus synthetischen Versuchen hervor, welche, um möglichst genau zu sein, auch möglichst einfach sein müssen. Reinheit der Substanzen, nicht zu geringe Mengen, Beachtung aller Fehlerquellen, und genaue Wagen sind wesentliche Erfordernisse. Kein Versuch aber liefert ein absolut richtiges Resultat, jede Wiederholung wird Abweichungen ergeben. Solche Wiederholungen sind nöthig; auch pflegt man aus mehreren Versuchen, die unter gleichen Bedingungen angestellt sind, das Mittel zu ziehen.

Zu den bei Atomgewichtsbestimmungen vorkommenden einfachsten Operationen gehört die Reduktion eines Oxyds in Wasserstoff oder die Oxydation eines Elements in Sauerstoff, weil dazu nur eine Anzahl Wägungen gehört. Auf diese Art sind die Atg. von Cu, Fe, Pb, Sn, Cd, Bi, Ni, Mo, W u. s. w. bestimmbar. Indessen lassen sich so einfache Methoden nicht immer benutzen. Wir wollen versuchen, die Art und Weise zu erläutern, wie drei der wichtigsten Atg., die von Chlor, Silber und Kalium, bestimmt worden sind.

I. Mol. G. des Chlorkaliums. Wenn 1 Mol. KClO^3 sich beim Erhitzen in KCl und 3O zerlegt, so ist diejenige Menge Chlorkalium, welche auf $3 \cdot 16 = 48$ Th. frei werden den Sauerstoffs zurückbleibt, das Gewicht von 1 Mol. Nun wägt man nicht das Sauerstoffgas, sondern man zersetzt eine gewogene Menge KClO^3 und wägt das zurückbleibende KCl . Dieser Versuch ist von ausgezeichneten Chemikern angestellt worden, und hat zu folgenden Resultaten geführt, welche jedesmal das Mittel aus der in Klammer beigefügten Anzahl von Versuchen sind:

Aus 100 Th. KClO^3 erhielten			Daraus berechnetes	
		Sauerstoff	Mol. G. von KCl	
1) Berzelius	(4)	39,150	74,60	
2) Stas	(8)	39,154	74,59	
3) Marignac	(6)	39,161	74,57	
4) Pelouze	(3)	39,160	74,57	
5) Penny	(6)	39,177	74,52	

Die Berechnung des Mol. KCl geschieht natürlich so:

$$39, \dots : 100 - 39, \dots = 48 : X$$

II. Mol. G. des Chlorsilbers. — Eine gewogene Menge KCl wird durch Silberauflösung gefällt, und das Gewicht des Chlorsilbers bestimmt. Da



also 1 Mol. KCl = 1 Mol. AgCl, so ist die Rechnung einfach.

Berzelius erhielt aus 100 Th. KCl 192,4 Th. AgCl, und da

$$100 : 192,4 = 74,6 : X$$

X = 143,53, so ist das Mol. G. des Chlorsilbers diese Zahl.

III. Zusammensetzung des Chlorsilbers. — Sie kann synthetisch oder analytisch bestimmt werden. Nach Berzelius verbindet sich 1 Th. Silber mit 0,3275 Th. Chlor.

Schon bei diesen Bestimmungen sind gewisse Annahmen unerlässlich. So z. B. die, dass das chlorsaure Kali für jedes Mol. Chlorkalium drei At. Sauerstoff giebt, ferner dass Chlorkalium und Chlorsilber entsprechende Verbindungen seien, dass jedes dieser Salze aus 1 At. Metall und 1 At. Chlor bestehe.

Sind diese Annahmen einmal gemacht, so folgen die Atg. von Silber, Chlor und Kalium folgendermassen:

Aus III ergibt sich die Zusammensetzung von 143,53 Th., d. h. von 1 Mol. AgCl:

$$\begin{array}{l} 1,3275 : 1 = 143,53 : X \quad X = 108,12 \\ \text{AgCl} \quad \text{Ag} \end{array}$$

Also 143,53 Th. AgCl enthalten 108,12 Th. Silber, mithin, da jenes = 1 At. Silber + 1 At. Chlor, ist das Atg. des Silbers = 108,12 (Ag = 108,12).

Die mit 108,12 Th. Silber verbundene Menge Chlor, = 143,53 - 108,12 = 35,41 Th. ist das Atg. des Chlors. (Cl = 35,41).

Ist nach I,1 das Mol. KCl = 74,60, so ist die in diesen enthaltene Menge Kalium = 74,60 - 35,41 = 39,19 das Atg. des Kaliums. (K = 39,19).

Berzelius hat mit unübertroffener Genauigkeit eine grosse Zahl von Atg. festgestellt; in neuerer Zeit hat sich Stas grosse Verdienste in diesem Gebiet erworben. Wir kommen auf diese Versuche später zurück, überhaupt auf die gegenseitigen Be-

ziehungen der Atomgewichte, und wollen hier nur noch das Atg. des Kohlenstoffs und das Verhältniss der Atg. von Wasserstoff und Sauerstoff besprechen.

Kohlenstoff. — Das Atg. dieses Elements wurde früher aus den Gas-V. G. der Kohlensäure und des Sauerstoffs berechnet. 1 Vol. Kohlensäure enthält 1 Vol. Sauerstoff; zieht man das Gewicht des letzteren von dem jener ab, so ergibt sich die Zusammensetzung der Kohlensäure.

Nach Berzelius und Dulong sind die V. G. beider Körper = $1,5245 : 1,1026 = 22,12 : 16$. Unter der Annahme, die Kohlensäure bestehe aus 1 At. C und 2 At. O, ist also $C = 2 \cdot 6,12 = 12,24$. Diese Zahl hat lange Zeit gegolten, obwohl man später aus anderen Gründen sie für zu gross halten musste.

Viel genauer, als aus den Gas-V. G. wurde 1840 das Atg. des Kohlenstoffs von Dumas durch Verbrennung einer bestimmten Menge Diamant und Wägung der Kohlensäure ermittelt. Es fand sich = 12,0008, und auch Erdmann und Marchand erhielten auf gleichem Wege die Zahl 12. Liebig, welcher Dumas's Versuche für nicht genügend erklärte, leitete aus den Analysen von Silbersalzen organischer Säuren die Zahl 12,136 ab, welche, da sie auf dem Atg. des Silbers beruht, nach Correction für dasselbe = 12,06 wird. Bekanntlich wird jetzt $C = 12$ von allen Chemikern angenommen.

Wenn man gewöhnlich sagt, die Atomgewichte werden auf den Wasserstoff = 1 bezogen, so ist dies im Grunde nicht richtig; man sollte sagen: sie werden auf $\frac{1}{16}$ des Atg. vom Sauerstoff bezogen, d. h. es wird vorausgesetzt, dass $H : O = 1 : 16$ sei. Aus den Wägungen beider Gase durch Biot und Arago (1807) folgt

$$H : O = 1,0616 : 16 = 1 : 15,07.$$

Im J. 1819 reducirten Berzelius und Dulong Kupferoxyd durch Wasserstoff, und erhielten als Mittel von drei Versuchen:

$$H : O = 0,9987 : 16 = 1 : 16,02.$$

Dumas wiederholte diese Versuche 1842; das Mittel aus 19 derselben war:

$$H : O = 1,00256 : 16 = 1 : 15,96.$$

Mit einem einfacheren Apparat erhielten Erdmann und Marchand:

$$\begin{aligned} \text{H : O} &= 1,00348 : 16 = 1 : 15,939 \\ \text{und} \quad 0,99936 : 16 &= 1 : 16,010. \end{aligned}$$

Aus neuen Wägungen beider Gase von Seiten Regnault's folgt:

$$\text{H : O} = 1,00224 : 16 = 1 : 15,96.$$

Nach Thomsen giebt 1 Liter Wasserstoffgas bei 0° und 376 mm. Barom. 0,8041 Grm. Wasser, wonach

$$\text{H : O} = 1,00238 : 16 = 1 : 15,963.$$

Hieraus ist zu ersehen, welche Berechtigung die allgemeine Annahme von 1 : 16 hat.*)

Kehren wir nach diesen Andeutungen über die Art der Ermittlung der Verbindungsgewichte zu den Atomgewichten zurück.

Wenn ein Element an sich nicht flüchtig, also in Gasform nicht wägbar ist, aber mit Wasserstoff oder Chlor eine gasförmige Verbindung eingeht, so liefert das Gas-V. G. derselben ein Mittel zur Bestimmung des Atg. eines solchen Elements.

In den Verbindungen HCl, H²O, H³N ist das Gewicht der mit 1, 2 oder 3 Gewthl. Wasserstoff verbundenen Elemente, als 35,5 Th. Chlor, 16 Th. Sauerstoff, 14 Th. Stickstoff das Gewicht je eines Atoms der letzteren, weil diese Gewichtsmengen zugleich die Gewichte je eines Gas-Volums sind. 1 Mol. dieser Wasserstoffverbindungen = 2 Vol. ihres Gases enthalten mithin 1 At. der differirenden Elemente.

Nach Analogie wird nun ganz allgemein angenommen: Die in 2 Vol. des Gases oder in 1 Mol. einer Wasserstoffverbindung enthaltene Menge eines Elements ist das Gewicht eines Atoms desselben.

Bildet das Element mit dem Wasserstoff mehr als eine Verbindung, so wählt man die wasserstoffreichste derselben.

Unter den Kohlenwasserstoffen ist das Grubengas die wasserstoffreichste oder kohlenstoffärmste; in ihr ist 1 Th. Wasserstoff mit 3 Th. Kohlenstoff verbunden; ihr Gas-V. G. ist = 8, also wiegen 2 Vol. = 16, und das Mol. G. ist 16;

*) Strecker, Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente, Braunschweig 1859, ist eine vortreffliche historische Darstellung der hierher gehörigen Arbeiten.

in diesen 16 Th. sind 4 Th. Wasserstoff = 4 At. H mit 12 Th. Kohlenstoff verbunden. Deshalb heissen diese 12 Th. Kohlenstoff das Gewicht eines Atoms, oder man nimmt $C = 12$, und betrachtet das Grubengas als $H^4 C$.

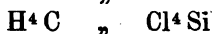
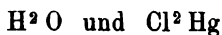
Dasselbe gilt für gasförmige Chlorverbindungen. Da 35,5 Th. Chlor (1 At.) äquivalent sind 1 Th. Wasserstoff (1 At.), so entspricht einer Wasserstoffverbindung eine Chlorverbindung, wenn in beiden bei gleicher Menge des zweiten Bestandtheils die Mengen von Chlor und Wasserstoff sich wie 35,5 : 1 verhalten.

Wir kennen zwei flüchtige Chlorverbindungen des Quecksilbers. Die chlorreichste, das Quecksilberchlorid, enthält gegen 35,5 Th. Chlor 100 Th. Quecksilber; ihr Gas-V. G. ist = 135,5, ihr Mol. G. also, oder das Gew. von 2 Vol. Gas ist = 271. In diesen 271 Th. sind 71 Th. Chlor = 2 Atome mit 200 Th. Quecksilber verbunden. Darum werden letztere als das Gewicht eines Atoms angesehen, $Hg = 200$, und 1 Mol. Quecksilberchlorid = $HgCl^2$.

Beim Bor ist nur ein Chlorid bekannt, in welchem 35,5 Th. Chlor mit 3,667 Th. Bor verbunden sind. Das Gas-V. G. des Borchlorids ist = 58,75, also 2 Vol. = 1 Mol. = 117,5. In diesen 117,5 Th. sind $3 \cdot 35,5 = 106,5$ Th. = 3 At. Chlor mit $3 \cdot 3,667 = 11$ Th. Bor verbunden. Wir nehmen demgemäss an, dies sei ein At. Bor, also $B = 11$, und das Chlorid = BCl^3 .

Die an Chlor reichste Verbindung des Siliciums, das Siliciumchlorid, enthält gegen 35,5 Th. Chlor 7 Th. Silicium. Ihr Gas-V. G. ist 85, ihr Mol. G. also = 170. In 170 Th. stecken also $4 \cdot 35,5 = 142$ Th. = 4 At. Chlor und $4 \cdot 7 = 28$ Th. Silicium. Also ist $Si = 28$, und das Chlorid = $SiCl^4$.

Entsprechende Wasserstoff- und Chlorverbindungen sind demnach



Die eben entwickelte Regel erleidet jedoch Ausnahmen.

Vom Eisen sind zwei Chlorverbindungen bekannt, das Chlorür, in welchem 35,5 Th. Chlor mit 28 Th. Eisen, und das Chlorid, in welchem 35,5 Th. Chlor mit 18,66 Th. Eisen verbunden ist. Gehen wir von letzterem als der chlorreich-

sten Verbindung aus. Sein Gas-V. G. ist = 162,5, sein Mol. G. also = 2 . 162,5 = 325. In 325 Th. sind 213 = 6 . 35,5 Th. Chlor = 6 At. mit 112 = 4 . 28 Th. Eisen verbunden. Der angegebenen Regel gemäss ist also das Atg. des Eisens = 112, und das Chlorid = FeCl^6 . Da das Chlorür bei gleicher Menge nur $\frac{1}{2}$ soviel Chlor enthält, so ist es = FeCl^4 .

Allein diese Folgerungen hat man verworfen; die daraus resultirenden Formeln für Eisenoxydul FeO^2 und für Eisenoxyd FeO^3 erklärt man für unvereinbar mit der Analogie, die diese Oxyde mit anderen zeigen, mit der Isomorphie, und da aus solchen anderweitigen chemischen und physikalischen Gründen, namentlich aus der specifischen Wärme, das Atomgewicht des Eisens = $\frac{112}{2} = 56$ folgt, so wird das Eisenchlorid als Fe^2Cl^6 , das Chlorür als Fe^2Cl^4 oder als FeCl^2 betrachtet (sein Mol. G. ist unbekannt, da man sein Gas-V. G. nicht kennt), und die Formeln für die entsprechenden Oxyde, Fe^2O^3 und FeO , sind die allgemein angenommenen.

Es bleiben noch viele Elemente, welche keine gasförmigen Verbindungen mit Wasserstoff oder Chlor liefern.

Auf welche Art gelangt man zur Kenntniss ihrer Atomgewichte?

Mit 35,5 Th. Chlor, d. h. 1 At. Chlor sind verbunden
im

Silberchlorid	108 Th.	Silber
Bleichlorid	103,5 „	Blei
Goldchlorid	65,33 „	Gold
Platinchlorid	49,5 „	Platin.

Wenn man alle als RCl betrachtet, so drücken die beigefügten Zahlen die Atomgewichte der Elemente aus. Allein man thut dies nur beim Chlorsilber, und schreibt

Silberchlorid	= AgCl ,	also $\text{Ag} = 108$
Bleichlorid	= PbCl^2	„ $\text{Pb} = 207$ (2 . 103,5)
Goldchlorid	= AuCl^3	„ $\text{Au} = 196$ (3 . 65,33)
Platinchlorid	= PtCl^4	„ $\text{Pt} = 198$ (4 . 49,5).

Warum setzt man

AgCl	entsprechend	HCl
PbCl^2	„	HgCl^2
AuCl^3	„	BCl^3
PtCl^4	„	SiCl^4 ?

Weil man hier wie in anderen Fällen sich weniger von den Verbindungsgewichten als von anderweitigen chemischen und physikalischen Gründen, namentlich von dem Gesetz der gleichen Atomenwärme, leiten lässt.

Die Isomorphie. — Mitscherlich machte die wichtige Entdeckung, dass solche Verbindungen, welche man aus chemischen Gründen für analog zusammengesetzt halten muss, gleiche Krystallform haben, isomorph sind. Unter analog zusammengesetzten Verbindungen haben wir solche zu verstehen, deren Moleküle denselben Bau, dieselbe Constitution besitzen, deren Elementaratome, obwohl ganz oder theilweise materiell verschieden, an Zahl gleich und in gleicher Weise gelagert zu denken sind.

Offenbar ist die Analogie der Constitution von Verbindungen von Annahmen abhängig. Wir wissen, dass im schwefelsauren Kali auf 32 Th. Schwefel und 64 Th. Sauerstoff 78 Th. Kalium kommen. Unter der Voraussetzung, die Atg. dieser drei Elemente seien = 32 : 16 : 39, ist das Salz = K^2SO^4 . Das chromsaure Kali hat dieselbe Krystallform, ist isomorph dem schwefelsauren Kali; in ihm kommen auf 78 Th. Kalium und 64 Th. Sauerstoff 52 Th. Chrom. Unter der Voraussetzung, dies sei das Atg. des Chroms, ist das Salz K^2CrO^4 , also analog dem schwefelsauren Kali. Dieselben Erwägungen haben dazu geführt, Se = 79, Te = 128, Mn = 55 zu setzen, weil das selensaure, tellursaure und mangansaure Kali dieselbe Form wie das schwefelsaure und chromsaure haben, und in ihnen jene Mengen auf 78 Th. Kalium und 64 Th. Sauerstoff kommen.

Für unseren Zweck würde das Gesetz der Isomorphie lauten müssen: Wenn Körper gleiche Krystallform haben, (isomorph sind), so sind sie auch analog zusammengesetzt. Ist die Grösse und die Constitution des Mol. von einem von ihnen bekannt (angenommen), so folgt dieselbe Constitution für die übrigen, und aus ihrer gefundenen Zusammensetzung dann das Atg. des betreffenden Elements.

Das einzige bekannte Oxyd des Aluminiums, die Thonerde, enthält gegen 16 Th. Sauerstoff 18,2 Th. Aluminium. Es wäre am natürlichsten, die Thonerde gleich den übrigen Erden als ein Monoxyd, AlO , zu betrachten. Dann würde

Al = 18,2 sein. Allein sie hat als Korund dieselbe Krystallform wie das Eisenoxyd als Eisenoxyd, und da dieses, wie zuvor bemerkt, als Fe^2O^3 angenommen wird, so legt man auch der Thonerde die Formel Al^2O^3 bei, wonach $\text{Al} = \frac{1}{2} \cdot 18,2 = 27,3$ ist.

Es ist hierbei nie zu vergessen: die gleiche Zahl der Atome, das Differiren der Elemente in isomorphen Verbindungen, ist eben nur eine Annahme.

Das Hülfsmittel der Isomorphie hat jedoch für die Feststellung der Atomgewichte der Elemente nur einen geringen Werth, und kann an sich durchaus nichts entscheiden, weil zunächst die gleiche Zahl und Anordnung der Elementaratome gar nicht die Ursache der gleichartigen Anordnung der Moleküle ist, worauf der Aufbau der Krystalle gegründet sein muss. Auch Elemente sind isomorph (As, Sb, Te, Bi); bei ihnen ist von gleicher Constitution nicht die Rede. Wir wissen aber auch, dass eine und dieselbe chemische Verbindung (auch ein Element) zwei oder mehr ganz verschiedene Krystallformen und davon abhängige physikalische Eigenschaften annehmen kann, und nennen diese Erscheinung Heteromorphie (Dimorphie u. s. w.). Der reine kohlen saure Kalk tritt als Kalkspath und als Aragonit auf, jener ist mit der kohlen sauren Magnesia, dieser mit dem kohlen sauren Baryt isomorph. Der Grund der Isomorphie von CaCO^3 mit MgCO^3 kann also nicht in der gleichen Constitution ihrer Mol. gesucht werden, weil sonst BaCO^3 dieselbe Form haben müsste.

Die Existenz zweier unabhängigen Formen von CaCO^3 beweist, dass die Constitution nicht die Ursache der Form der Krystalle sein kann.

Wenn wir der Thonerde, dem Eisenoxyd und Chromoxyd wegen ihrer Isomorphie auch die analoge Zusammensetzung R^2O^3 beilegen, während viele Oxyde RO regulär krystallisiren, so ist daran zu erinnern, dass Zinkoxyd und Beryllerde, trotzdem ihre sechsgliedrigen Formen jenen sehr nahe stehen, dennoch aus chemischen Gründen den RO zugezählt werden.

Da Verbindungen, deren relative und absolute Zahl von Elementaratomen in je einem Mol. verschieden sind, dennoch isomorph sein können, so ist klar, dass die Isomorphie eigent-

lich gar kein Hilfsmittel für die Atomgewichtsbestimmung ist.

Das Gesetz der gleichen Atomenwärme.

Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper bedürfen ungleicher Wärmemengen, damit ihre Temperatur sich um dieselbe Grösse erhöhe. Die Körper besitzen eine verschiedene Wärmecapacität. Gleiche Wärmemengen erhöhen demnach die Temperatur sehr ungleicher Mengen der einzelnen um denselben Betrag. Die Wärme, welche 1 Kilogr. Wasser um 1° erwärmt, vermag 30 Kilogr. Quecksilber um 1° zu erwärmen. Bezogen auf die Wärmecapacität des Wassers = 1, heisst die eines Körpers seine specifische Wärme. Dieselbe ist für Quecksilber $= \frac{1}{30} = 0,0333$.

Die specif. Wärme eines Körpers ist in seinen verschiedenen Aggregatzuständen eine ganz andere (Eis und Wasser, festes und flüssiges Jod etwa = 1:2). Sie ist ferner verschieden bei niederen und höheren Temperaturen; sie ist abhängig von dem Molekular-Zustand, von dem amorphen oder krystallisirten u. s. w. *)

Dulong und Petit stellten im J. 1819 den Satz auf: Die specifische Wärme der Elemente verhält sich umgekehrt wie die Atomgewichte.

Regnault wiederholte seit 1840 die Versuche Jener nach vollkommeneren Methoden, mit möglichst reinen Stoffen und mit Rücksicht auf die inzwischen berichtigten Atomgewichte mancher Elemente. Er hat aber darauf aufmerksam gemacht, dass die Bestimmung der spec. Wärme unter gleichen Bedingungen, also für den festen Zustand, und in einem gewissen Abstand vom Schmelzpunkt geschehen müsse.

Die spec. Wärme von Eisen und von Wismuth verhält sich wie

$$0,1138 : 0,0308 = 3,7 : 1.$$

Die Atomgewichte beider Elemente verhalten sich wie

$$56 : 208 = 1 : 3,7.$$

*) Nach Kopp hat der Molekularzustand keinen wesentlichen Einfluss.

Ist der oben angeführte Satz, welchen man häufig das Dulong-Petitsche Gesetz nennt, richtig, so muss das Produkt aus der specif. Wärme und dem Atg. für alle Elemente gleich sein; d. h. es wird eine von den angenommenen Einheiten (Wasser = 1 und Wasserstoff = 1) in ihrem absoluten Werth abhängige constante Zahl sein.

So ist z. B. für

$$\text{Eisen} \quad 0,1138 \cdot 56 = 6,38.$$

$$\text{Wismuth} \quad 0,0308 \cdot 208 = 6,40.$$

Ist das Atg. eines Elements = a, seine spec. Wärme = s, und die constante Zahl = n, so wäre ganz allgemein

$$a \cdot s = n ; \text{ also } a = \frac{n}{s} ; s = \frac{a}{n}$$

Man wird also den Werth von a aus dem Quotienten $\frac{n}{s}$ berechnen können, und dadurch erlangt die specif. Wärme eine grosse Bedeutung für die Bestimmung der Atomgewichte. Es würde also möglich sein, dieselben auf physikalischem Wege abzuleiten.

Indessen sieht man leicht ein, dass eine derartige Bestimmung niemals genau zu demselben Resultat führen wird, wie die Ermittlung der Atomgewichte durch chemische Versuche; überdiess aber schliessen die Bestimmungen der spec. Wärme gewisse Fehler ein, die aus den Molekularzuständen und den Temperaturgrössen entspringen. Die Grösse n wird deshalb veränderlich sein, und dadurch wird die Grösse von a nur annähernd bestimmbar sein.

Die folgende Tabelle enthält die jetzt von der Mehrzahl der Chemiker angenommenen Atomgewichte, die spec. Wärme nach Regnault (oder nach neueren Untersuchern), und das Produkt = n.

		Atg.	Sp.W.	n
Lithium	Li	7	0,9406	6,58
Natrium	Na	23	0,2934	6,75
Magnesium	Mg	24	0,25	6,00
			K. ¹⁾ 0,245	5,88

¹⁾ Kopp.

		Atg.	Sp.W.	n
Aluminium	Al	27,3	0,2143	5,85
			K. 0,202	5,53
Phosphor	P	31	0,1887	5,83
			K. 0,202	6,26
Schwefel	S	32	0,2026	6,48
			u. 0,177	5,68
Kalium	K	39	0,1695	6,61
Calcium	Ca	40	0,1722	6,68
			u. 0,1618	6,71
Mangan	Mn	55	0,1217	6,56
Eisen	Fe	56	0,1138	6,38
			K. 0,112	6,27
Nickel	Ni	58(?)	0,1075	6,21
Kobalt	Co	60(?)	0,1073	6,44
Kupfer	Cu	63,4	0,095	6,02
Zink	Zn	65	0,0935	6,20
			K. 0,0932	6,08
			0,0814	6,10
Arsen	As	75	W. ¹⁾ { 0,083 kryst.	6,22
			0,0758 amorph	5,68
			N. ²⁾ 0,086	6,79
Selen	Se	79	W. 0,084 } kryst.	6,63
			W. 0,1022 amorph ⁴⁾	8,07
Brom	Br	80	0,084 fest	6,74
Molybdän	Mo	92	0,0722	6,64
Ruthenium	Ru	104	B. 0,0611	6,36
Palladium	Pd	106,6(?)	0,0593	6,32
Silber	Ag	108	0,057	6,15
			K. 0,056	6,05
Kadmium	Cd	112	0,0567	6,36
			K. 0,0542	6,07
Indium	In	113,7	0,0569	6,47

¹⁾ Bunsen (Pogg. Ann. 144,1). — ²⁾ Wüllner. — ³⁾ Neumann.
— ⁴⁾ Diese Zahl ist vielleicht zu gross. As und Se würden sich in beiden Zuständen entgegengesetzt verhalten.

		Atg.	Sp.W.	n
Zinn	Sn	118	0,0562	6,63
			B. { 0,0559 gegossen	6,59
			0,0545 d. Kält. ver-	6,43
			änd.	
Antimon	Sb	122	0,0508	6,20
Jod	J	127	0,054	6,88
Tellur	Te	128	0,0515	6,60
Wolfram	W	184	0,0334	6,14
Gold	Au	196	0,0324	6,35
Platin	Pt	198	0,0324	6,42
Quecksilb.	Hg	200	0,0333	flüssig 6,66
Thallium	Tl	204	0,0336	6,85
Blei	Pb	207	0,0314	6,50
Wismuth	Bi	208	0,0308	6,40
			K. 0,0305	6,41

Das Produkt schwankt zwischen 5,5 und 6,8, ist im Mittel aber nahe 6,4.

Das sogenannte Dulong-Petitsche Gesetz wird also nicht zur genauen Bestimmung der Atomgewichte dienen, wohl aber wird es erkennen lassen, ob die chemisch gefundene Grösse richtig oder ein n -faches oder $\frac{1}{n}$ des wirklichen Werthes ist.

Wir wissen, dass 108 Theile Silber äquivalent sind 31,7 Th. Kupfer oder 103,5 Th. Blei; in diesen Gewichtsverhältnissen treten die drei Elemente bei chemischen Prozessen für einander ein. Sind die Atg. von Kupfer und Blei, dem Dulong-Petitschen Gesetz entsprechend, $2 \cdot 31,7 = 63,4$ und $2 \cdot 103,5 = 207$, so ist je ein Atom von ihnen äquivalent zwei At. Silber, und äquivalente Mengen der Chloride sind $2\text{AgCl} : \text{CuCl}_2 : \text{PbCl}_2$.

Der Satz von Dulong und Petit besagt, dass diejenigen Gewichtsmengen der festen Elemente, welche den Atomgewichten entsprechen, gleicher Wärmemengen bedürfen, damit ihre Temperatur sich um dieselbe Grösse erhöhe. Nennt man die Wärmecapazität eines Atoms die Atomenwärme, so kann man demnach auch sagen: Die Atomenwärme der festen Elemente ist gleich.

Offenbar könnte man aber auch annehmen, dass dies nicht für alle Elemente gelte, dass die Atomenwärme mancher Elemente in einem gewissen einfachen Verhältniss stehe. Wenn die Atomenwärme des Silbers doppelt so gross wäre wie die des Kupfers und Blei's, so würde $Ag = 2 \cdot 108 = 216$ sein. Chlorsilber würde die Formel $AgCl^2$ erhalten, d. h. Silber, Kupfer, Blei würden zu je einem Atom äquivalent sein. Aus chemischen Gründen würde dann weiter eine Verdoppelung des Atg. von Kalium, Natrium, Lithium folgen.

Zeigen nun schon die in der Tabelle angeführten Elemente mitunter beträchtliche Abweichungen von der Regel, so giebt es drei Elemente von niedrigem Atomgewicht, welche sich jener gar nicht fügen. Dies sind Silicium, Bor und Kohlenstoff.

Silicium Si 28 0,177 kryst. 4,96

Wäre $n = 6,4$, so müsste das Atg. von Si $= \frac{6,4}{0,177} = 36$ sein;

dies würde auf eine ganz unwahrscheinliche Formel der Kieselsäure (Si^2O^5 etwa) führen.

Bor B 11 0,235 2,58
K. 0,230 2,53

Aus $n = 6,4$ würde das Atg. des Bors $= \frac{6,4}{0,2325} = 27,5$ folgen.

Kohlenstoff. Bei diesem Element ist der krystallisirte und der amorphe Zustand zu unterscheiden; der krystallisirte Kohlenstoff ist entweder Diamant (regulär) oder Graphit (sechsgliedrig). Für diese beiden liegen folgende Bestimmungen der specifischen Wärme vor:

Diamant

0,1469 Regn.
0,1483 Bettendorff
0,1434 Weber

Graphit:

natürl. 0,2000 Regn.
0,174 Kopp
0,1955 Bett.
Hohofen-Gr. 0,197 R.
0,166 K.
0,1961 Bett.

Da das Atg. des Kohlenstoffs = 12 ist, so ist das Produkt mit der höchsten Zahl $0,2 = 2,4$, das mit der kleinsten $0,1434 = 1,72$.

Wie schon angeführt, ist die spec. Wärme eines Körpers bei verschiedenen T. nicht dieselbe (z. B. für Platin zwischen 0 und $100^{\circ} = 0,0335$, zwischen 0 und $1000^{\circ} = 0,0373$). Nach neueren Versuchen von Weber*) nimmt die spec. Wärme des Kohlenstoffs mit steigender T. in einem höheren Grade zu, als bei anderen Körpern; beim Diamant, bei welchem sie für das Temperaturintervall $0-100^{\circ} = 0,1434$ ist, ist sie:

bei $0^{\circ} = 0,0947$

$100^{\circ} = 0,1905$

$200^{\circ} = 0,2791$

also bei 100° ist sie doppelt, und bei 200° dreimal so gross wie bei 0° . Nach demselben Beobachter haben nahe gleiche spec. Wärme

der Diamant bei 50° ($0,1435$) und bei 100° ($0,1905$)

„ Graphit „ 34° ($0,1439$) „ „ 100° ($0,1967$)

Hieraus lässt sich berechnen, dass der Diamant bei 525° eine spec. Wärme nahe = 1,9 besitzen, d. h. alsdann der Dulong-Petitschen Regel folgen würde.

Weber bemerkt hierzu, dass, wenn die Gültigkeit dieses sogenannten Gesetzes von der Temperatur abhängig ist, es jeden physikalischen und chemischen Werth verliert.

Kopp hat Alles, was über die Beziehungen der specif. Wärme zu der chemischen Natur der Körper bisher bekannt geworden ist, zusammengestellt.**)

Fasst man das zusammen, was über die Bestimmung der Atomgewichte gesagt ist, so leuchtet ein, welche Schwierigkeiten ihre endgültige Festsetzung hat, und wie es unmöglich ist, ihre Grösse in vielen Fällen ohne gewisse Annahmen und Voraussetzungen zu bestimmen. Doch darf man behaupten, dass die jetzt von der grossen Mehrheit der Chemiker angenommenen Werthe (Tabelle S. 22–23) auch die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben.

*) Ber. d. chem. Ges. 1872. 303.

**) Ann. Chem. Ph. 3. Suppl.

Abnorme Gasvolumengewichte von Elementen.

Wir haben gesehen, dass bei einfachen Gasen die V. G. zugleich die Atomgewichte der betreffenden Körper sind, wenn die Einheit für beide dieselbe ist ($H = 1$).

Es wurde gezeigt, dass das Gasvolumengewicht des Schwefels erst in hoher Temperatur gleich dem Atg. wird, in einer seinem Entstehungspunkte näheren T. aber grösser ist.

Eine Anomalie ganz anderer Art zeigen Phosphor, Arsen, Quecksilber und Kadmium. Bei ihnen sind die Gas-V. G. nicht gleich den Atg., sondern beide stehen in einem einfachen Verhältniss zu einander.

Phosphor. — Das Atg. des Phosphors ist = 31. Diese Zahl folgt z. B. aus der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs, welcher aus den triftigsten Gründen als eine dem Ammoniak analog zusammengesetzte Verbindung betrachtet werden muss. Im Ammoniak ist 1 Vol. Stickgas mit 3 Vol. Wasserstoffgas zu 2 Vol. = 1 Mol. verbunden. Dieses Mol. wiegt $17 = 1 \text{ At. Stickstoff} = 14 + 3 \text{ At. Wasserstoff} = 3$. Die mit 3 Gewichtsth. Wasserstoff verbundene Menge Stickstoff muss ein At. sein, weil das Gas-V. G. gleichzeitig 14 ist. Zwei Volume Ammoniak entsprechen 2 Vol. Phosphorwasserstoff (1 Mol.); diese wiegen 34, und 34 Th. bestehen aus 3 Th. = 3 At. Wasserstoff, und 31 Th. Phosphor; wir müssen also diese in 1 Mol. enthaltene Menge Phosphor ebenfalls als das Gewicht eines At. betrachten, und das Mol. als H^3P bezeichnen, gleichwie das Mol. Ammoniak als H^3N . Die 14 Th. Stickstoff in letzterem sind äquivalent den 31 Th. Phosphor in jenem. Aus diesen und aus noch anderen chemischen Gründen folgt das Atg. $P = 31$. Fügen wir hinzu, dass die spec. Wärme diese Annahme bestätigt, insofern $\frac{6,4}{0,2} = 32$ ist.

Der Phosphor siedet bei 290° ; das Gas-V. G. ist von Dumas = 63,1 und 64,1, von Mitscherlich = 66,2 gefunden worden. Die Temperatur bei diesen Versuchen war nicht sehr viel höher als der Siedepunkt*). Alle diese Zahlen sind

*) Sie betrug bei Dumas 500° und $313,5^\circ$

so nahe $= 2 \cdot 31 = 62$, dass man mit Recht annimmt: das Gas-V. G. des Phosphors ist $= 62$.

Also ist das Gas-V. G. des Phosphors doppelt so gross als sein Atg. Oder 1 Vol. Phosphorgas ist gleich 2 At. Phosphor.

Im Phosphorwasserstoff und in allen anderen gasförmigen Phosphorverbindungen sind 31 Th. Phosphor diejenige Menge, welche in Gasform denselben Raum erfüllt, wie 1 Vol. eines anderen Gases, und doch wissen wir, dass in 1 Vol. freien Phosphorgases die doppelte Menge Phosphor enthalten ist.

Wollte man annehmen, dass das Phosphorgas auch in den Verbindungen dieselbe Dichte wie im freien Zustande hat, so würde $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphorgas $= 31$ und 3 Vol. Wasserstoffgas $= 2$ Vol. Phosphorwasserstoff sein, diese $3\frac{1}{2}$ Vol. würden zu 2 Vol. verdichtet sein, und 4 Vol. Phosphorwasserstoff $= \text{H}^6\text{P}^2$ würden ebenso 1 Vol. Phosphorgas enthalten, wie 2 Vol. Ammoniakgas $= \text{H}^3\text{N}$ 1 Vol. Stickgas enthalten. Die Analogie beider Körper wäre dadurch aufgehoben.

Möglicherweise verhält sich das Phosphorgas ähnlich dem Schwefelgas, dessen Dichte mit steigender T. abnimmt und schliesslich $\frac{1}{2}$ wird. Versuche am Phosphor müssen die Frage entscheiden, ob das Phosphorgas, dessen Dichte $= 62$ ist, als ein unvollkommenes Gas zu betrachten sei, und ob sich seine Dichte in hohen T. auf $\frac{1}{2}$ reduciren werde*). Für jetzt aber muss man sagen: 1 Mol. Phosphor $= 124$ ist $= 2$ Vol. Gas $= 4$ Atomen $= \text{P}^4$, was nichts anderes heissen soll, als: in 1 Mol. Phosphor denken wir uns doppelt so viele Phosphoratome, als in 1 Mol. H Wasserstoffatome. Oder man könnte behaupten, das uns bekannte Phosphorgas sei ein unvollkommenes, in welchem die Spaltung der Mol. in At. noch nicht erfolgt sei; 1 Vol. Gas entspreche 1 Mol. oder 2 At. Phosphor und sei also $= \text{P}^2 = 62$.

Arsen. — Dieses Element zeigt in seinem chemischen Verhalten die grösste Analogie mit dem Phosphor. Sein Atg. ist $= 75$, wofür auch seine spec. Wärme spricht. Erst beim Glühen verwandelt es sich in Gas, und dieses Gas hat nach Mitscherlich ein V. G. von 153, was so nahe $= 2 \cdot 75 =$

*) Doch fand Deville bei 1040° noch immer die Zahl 65,0.

150 ist, dass man diese Zahl als das Gas-V. G. des Arsens betrachtet. Arsen verhält sich also auch in dieser Hinsicht wie Phosphor. Sein Gas hat im freien Zustande die doppelte Dichte des Arsengases in Verbindungen, wie z. B. in H^3As .

Quecksilber. — Das Atg. dieses Elements wird = 200 angenommen, und ist mit seiner spec. Wärme im Einklang. Im Quecksilberoxyd sind 16 Th. Sauerstoff = 1 At. mit 200 Th. Quecksilber verbunden; im Chlorid sind 71 Th. Chlor = 2 At. mit derselben Menge Quecksilber verbunden. Beide Verbindungen sind entsprechende und können nicht wohl anders als durch HgO und $HgCl^2$ bezeichnet werden.

Das Quecksilber siedet bei 360° ; sein Gas wiegt nach Dumas 99,6, nach Mitscherlich 100,4. Beide Zahlen sind so nahe 100, dass man letztere als das berechnete Gas-V. G. ansieht.*) Hiernach verhält sich das Quecksilber gerade umgekehrt wie Phosphor und Arsen: 1 At. Quecksilber ist gleich zwei Vol. Quecksilbergas.

Wenn man das Atg. des Quecksilbers = seinem Gas-V. G. = 100 annehmen wollte, so würde das Chlorid = Hg^2Cl^2 , das Oxyd = Hg^2O , das Sulfuret = Hg^2S sein, und das Quecksilberchlorür mit Hg^2Cl , das Oxydul mit Hg^4O bezeichnet werden müssen. Gegen diese Formeln lassen sich aber gewichtige Gründe vorbringen.

Das Quecksilber bildet also eine Ausnahme von der Avogadro'schen Regel, und wir müssen vorläufig annehmen, dass sein Gas-Volum im freien Zustande 100, in Verbindungen aber 200 wiegt.

Kadmium. — Während das Atg. = 112 ist, wiegt sein Gas nach Deville bei 1040° 56,9 und da $\frac{112}{2} = 56$ ist, so wird 1 At. Cd = 2 Vol. seines Gases. (Sein Siedepunkt liegt nach Becquerel bei 720° .)

Die Molekulargewichte der Verbindungen.

Das Mol. Gew. einer flüchtigen Verbindung ist durch ihr Gas-V. G. bestimmt. Es ist das doppelte des letzteren.

*) Bineau fand 96,6 bei 882° .

Für nichtflüchtige Verbindungen fällt dieses Hilfsmittel fort; man kann daher bisweilen im Zweifel sein über ihr Mol.G.; es wird fast in allen Fällen als die Summe der relativ kleinsten Zahl von Atomen, welche die Verbindung bilden, betrachtet.

Wir schreiben deshalb FeO , FeCl^2 , und nicht Fe^2O^3 , Fe^2Cl^4 u. s. w.

Man hat auch hier die spec. Wärme als Controle für die Mol. G. benutzt, und Neumann hatte aus seinen Versuchen geschlossen: analog zusammengesetzte Körper haben gleiche Atomenwärme.

Bei vielen Verbindungen ergibt die Molekularwärme, dividirt durch die Zahl der Atome im Molekül, einen Quotienten, welcher nahe 6,4, also gleich der Atomenwärme der meisten Elemente ist. Dies ist der Fall bei Legirungen, Haloidsalzen und Doppelsalzen derselben.

Z. B.

	Mol.G.	Spec. W.	Produkt (Mol.-Wärme.)
PbBr^2	367	0,0533	19,6
PbJ^2	461	0,0427	19,68
wo	$\frac{19,6}{3} = 7,5$		$\frac{19,68}{3} = 6,56$

Es würde also das Produkt, dividirt durch 6,4, die Zahl der Atome im Mol. ergeben,

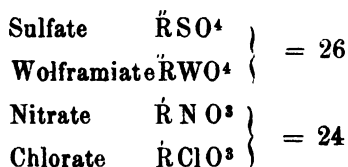
$$\frac{19,6}{6,4} = 3 \qquad \frac{19,68}{6,4} = 3$$

und man würde darin eine Bestätigung für die Mol.-Gew. finden.

Nach den Untersuchungen von Kopp gilt dies jedoch nicht allgemein, und es zeigt sich, dass der Quotient nur für solche Verbindungen nahe 6,4 ist, deren Elemente selbst diesen Quotienten geben.

Aus vielen Versuchen (von Neumann, Kopp, Pape u. A.) folgt, dass chemisch ähnliche Verbindungen, deren Constitution als analog gilt, annähernd gleiche Molek.-Wärme haben. So ist letztere z. B. für

$$\left. \begin{array}{l} \text{Carbonate} \quad \text{R}^{\text{CO}^2} \\ \text{Silikate} \quad \text{R}^{\text{SiO}^2} \end{array} \right\} = 20$$



u. s. w.

Indessen solche Annäherungen finden sich auch bei sehr unähnlichen Körpern, und es lässt sich nicht behaupten, dass die Mol.-Wärme der Verbindungen von ihrer chemischen Natur abhängt.

Sehr bemerkenswerth ist, dass analoge und selbst isomorphe Verbindungen, welche die eine ein Element, die andere ein dasselbe vertretendes zusammengesetztes Radikal enthalten, ungleiche Mol.-Wärme besitzen. So Chlor- und Cyanverbindungen, Kalium- und Ammoniumverbindungen.

Abnorme Gas-V. G. von Verbindungen. Dissociation.

Gleichwie unter den Elementen Phosphor und Arsen, Quecksilber und Kadmium ein anderes Gas-V. G. besitzen, als man aus ihrem Atg. schliessen sollte, so giebt es auch flüchtige Verbindungen, deren Gas-V. G. nicht die Hälfte des vorausgesetzten Mol.-G. beträgt.

Arsenige Säure. — Das Anhydrid der arsenigen Säure enthält gegen 48 Th. Sauerstoff 250 Th. Arsen, und da O = 16, As = 75, so ist es = As^2O^3 , und sein Mol. G. = 198. Dieses sollte = 2 Vol. Gas sein, 1 Vol. also 99 wiegen. Indessen hat es Mitscherlich = 200 gefunden, d. h. es ist = 198, oder 1 Mol. = 1 Vol.

Dies scheint zu zeigen, dass in dieser gasförmigen Arsenverbindung 1 Vol. Arsengas wie im freien Zustande (S.380) 150 wiegt. Es sind dann 1 Vol. Arsengas und 3 Vol. Sauerstoffgas zu 1 Vol. verdichtet. Oder das Gas der arsenigen Säure von 198 ist kein vollkommenes Gas, und wird in hoher T. = 99, was durch Versuche noch zu ermitteln bleibt.

Schwefelquecksilber. — Diese Verbindung besteht aus 200 Th. Quecksilber und 32 Th. Schwefel, ist also, den

Atg. beider Elemente zufolge, als HgS mit dem Mol. G. 232 zu bezeichnen. Demnach sollte dies das Gewicht von 2 Vol. Gas, das Gas-V. G. mithin = 116 sein. Nach Mitscherlich ist letzteres jedoch weit geringer, nämlich etwa 79.

Ist 1 Vol. Quecksilbergas (= 1 At.) = 200, und 1 Vol. Schwefelgas = 32, so würde $\frac{232}{3} = 77,3$ mit der gefundenen Zahl nahe übereinstimmen. Allein die 2 Vol. können sich nicht zu 3 Vol. der Verbindung ausgedehnt haben. Es bleibt also nur übrig, anzunehmen, dass in dieser gasförmigen Quecksilberverbindung das V. G. des Quecksilbers wie im freien Zustande = 100 sei; dann sind 2 Vol. Quecksilbergas und 1 Vol. Schwefelgas ohne Verdichtung zu 3 Vol. der gasförmigen Verbindung zusammengetreten.

Es ist also bei der arsenigen Säure gleichwie beim Arsen das Gas-V. G. grösser, beim Schwefelquecksilber gleich wie beim Quecksilber kleiner als es der Regel nach sein sollte.

Schwefelsäure. — Das Mol., durch die Formel H^2SO^4 bezeichnet, ist = 98; mithin müsste 1 Vol. ihres Gases = 49 sein. Nun wiegt dasselbe

nach Bineau	bei 343°	32,2
„ Deville	„ 440°	25,2*)

Hiernach wäre 1 Mol. = 3 Vol. $\left(\frac{98}{3} = 32,66\right)$ oder = 4

Vol. $\left(\frac{98}{4} = 24,5\right)$

Der Grund dieser Erscheinung liegt aber offenbar in einer Zersetzung der Säure in der Hitze, wobei sie in Mol. des Anhydrids SO^3 und Wassermol. zerfällt, und man müsste annehmen, dass diese Zersetzung schon bei 440° vollständig sei, weil

$$\begin{array}{rcl} \text{SO}^3 & = & 80 = 2 \text{ Vol. Gas} \\ \text{H}^2\text{O} & = & 18 = \frac{2 \text{ „ „}}{4 \text{ Vol. Gas}} \end{array}$$

Wanklyn und Robinson**) haben in der That in dem Dampf der Schwefelsäure die Gegenwart des Anhydrids nach-

*) Bineau: Pogg. Ann. 65, 424. Deville: Jahresber. 1863, 17.

**) Proceed. R. Soc. 12, 507.

zuweisen gesucht*). Da aber beide Körper während der Abkühlung wieder zusammentreten, so ist dies eine Erscheinung, welche wir weiterhin als Dissociation bezeichnen werden.

Phosphorpentachlorid, PCl_5 . — Diese Verbindung, deren Mol. G. = 208,5 ist, verwandelt sich bekanntlich ohne zu schmelzen in Dampf, dessen V. G. nach Cahours bei $180^\circ = 73,4$, bei $300\text{—}360^\circ = 52,8$ ist. Da $\frac{208,5}{2} = 104,25$, und $\frac{104,25}{2} = 52,125$ ist, so scheint es, als ob 1 Mol. $\text{PCl}_5 = 4$ Vol. Gas sei.

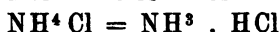
Chlorammonium und ähnliche Verbindungen. — Sie verhalten sich ganz ebenso, wie folgende Uebersicht zeigt:

	Mol. G.	Beob. Gas-V. G.	
NH_4Cl	53,5	12,8	$\frac{53,5}{4} = 13,375$
NH_4Br	98	24,7 (860°)	$\frac{98}{4} = 24,5$
NH_4J	145	$\left\{ \begin{array}{l} 37,5 \text{ (} 440^\circ \text{)} \\ 40,2 \text{ (} 860^\circ \text{)} \end{array} \right.$	$\frac{145}{4} = 36,25$
NH_4NC	44	11,4 (100°)	$\frac{44}{4} = 11,0$
$\text{N}^2\text{H}^2\text{S}$	68	18,3 (100°)	$\frac{68}{4} = 17,0$
HSNH_4	51	12,9 (57°)	$\frac{51}{4} = 12,75$

Es ist bei allen 1 Mol. = 4 Vol. Gas. Sie theilen mit dem Quecksilber die Eigenschaft, dass ihr Gas nur halb so schwer ist, als es der Regel nach sein sollte.

Ueber den Grund dieses Verhaltens sind die Ansichten getheilt.

Wenn man annimmt, dass die angeführten Verbindungen aus zwei Mol. bestehen, so wird jedes derselben 2 Vol. Gas bilden. Wenn also



ist u. s. w., so erklären sich die 4 Vol. Gas.

*) S. auch Dittmar, Ber. d. chem. Ges. 1869, 717.

Gegen diese Annahme lassen sich aber Einwendungen machen. Das Phosphoroxychlorid PCl^3O sollte nach Analogie $\text{PCl}^3 \cdot \text{O}$ sein, allein sein Gas-V. G., nach Würtz = 78,3, zeigt, dass $\text{PCl}^3\text{O} = 153,5 = 2 \text{ Vol. Gas}$, 1 Vol. berechnet = 76,75 ist. — Wäre der Salmiak nicht Chlorammonium sondern Chlorwasserstoff-Ammoniak, so müssten auch die Salze, welche aus Ammoniak und Oxyssäuren entstehen, analog constituirt sein, also z. B. $\text{NH}^3 \text{HNO}^3$, oder $2\text{NH}^3 \cdot \text{H}^2\text{SO}^4$ u. s. w. Ihre Analogie mit den ihnen isomorphen Salzen würde dann verloren gehen.

Eine zweite Ansicht stützt sich auf die von Deville beobachtete Thatsache, dass eine Verbindung in der Hitze in ihre Bestandtheile zerfallen kann, diese Bestandtheile aber bei sinkender T. wieder zusammentreten können. Deville hat diese Erscheinung Dissociation genannt. Weissglühendes Platin zersetzt das Wasser; beim Abkühlen vereinigen sich beide Gase wieder. Es wird also behauptet: Körper wie Phosphorpentachlorid oder Salmiak existiren nicht in Gasform; ihr Gas ist ein Gemenge (von PCl^3 und Cl^2 , von NH^3 und HCl) und dieses Gemenge muss = 4 Vol. sein. Beim Abkühlen aber entsteht die Verbindung wieder. In der That soll der Dampf von PCl^5 eine mit steigender T. deutlichere grünliche Färbung erlangen, welche wohl nur von freiem Chlor herrühren könnte. Beim Salmiak haben Pebal, Deville und Marignac gleichfalls das Vorhandensein von HCl und von NH^3 in der Hitze nachzuweisen gesucht.

Ein schönes Beispiel der Dissociation bietet das aus 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Kohlensäure entstehende carbaminsaure Ammoniak dar, $\text{N}^2\text{H}^6\text{CO}^2$, welches als $\text{NH}^4 \cdot \text{O} \cdot (\text{NH}^2 \cdot \text{CO})$ betrachtet wird, nach Naumann*) aber ein Gas-V. G. = 13, d. h. $\frac{78}{6}$ hat, so dass das Mol. = 6 Vol. Gas ist. Diese Verbindung ist aber nicht unzersetzt flüchtig; sein Gas ist ein Gemenge von 4 Vol. Ammoniak und 2 Vol. Kohlensäure.

Indessen fehlt bis jetzt jeder Beweis, dass Phosphorpentachlorid, Salmiak u. s. w. bei ihrem Uebergang in Gasform vollständig zerfallen, denn eine geringe Zersetzung beobach-

*) Ber. d. chem. Ges. 1871. 779.

tet man auch bei normal sich verhaltenden Gasen, z. B. von Quecksilberjodid, dessen Dampf in der Nähe der erhitzten Gefässwände schwach violet (von freiem Jod) erscheint. Das dem Phosphorpentachlorid analoge Antimonpentachlorid SbCl_5 zersetzt sich allerdings vollständig in SbCl_3 und Cl_2 , allein beide treten nicht wieder zusammen, und dieses Verhalten zeigen ja sehr viele chemische Verbindungen in höheren Temperaturen.

Auch das Quecksilberchlorür soll als Gas ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Chlor sein, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen.

Diese Annahme wird jedoch nur von Denen gemacht, welche das Mol. dieser Verbindung als Hg^2Cl^2 bezeichnen, also = 471 setzen. Da nun das Gas-V. G. des Chlorürs = 117,75 ist, so würde 1 Mol. = 4 Vol. Gas sein. Nimmt man aber das Mol. = HgCl , so verhält sich das Gas normal. Debray fand, dass Gold im Dampf des Chlorürs bei 440° unverändert bleibt, wonach also kein Zerfallen eintritt; Odling hat allerdings das Gegentheil beobachtet, und auch Erlenmeyer nimmt eine theilweise Zersetzung an. Letzterem ist übrigens längst bekannt, denn bei der Sublimation von Calomel entsteht immer ein wenig Chlorid, allein dieses und das Quecksilber bleiben immer getrennt.

Atomvolum und Molekularvolum.

Nennt man so den Quotienten aus dem V. G. eines Körpers in sein Atg. oder Mol. G., so ist klar, dass die Atomvolumen der Elemente in Gasform einander gleich sind. (Die Atg. verhalten sich wie die Gas-V. G.). Aber auch ihre Mol. Vol. sind gleich, da 1 Mol. = 2 At. gesetzt wird. Eine Ausnahme aber machen jene Elemente, deren Gas-V. G. der Regel von Avogadro nicht entsprechen (P, As, Hg, Cd).

Ist also das At. Vol. von O, H, N, Cl u. s. w. = 1, so ist

$$\left. \begin{array}{l} \text{das von P} = \frac{31}{62} \\ \text{„ As} = \frac{75}{150} \end{array} \right\} = 0,5$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{das von Hg} = \frac{200}{100} \\ \text{„ Cd} = \frac{112}{56} \end{array} \right\} = 2,0.$$

Ebenso sind die Molekularvolumen gasförmiger Verbindungen gleich. (1 Mol. = 2 Vol. Gas). Doch auch hier giebt es Ausnahmen (As_2O_3 , HgS , H_2SO_4 , PCl_5 , NH_4Cl).

Ist also das Mol. Vol. der grossen Mehrzahl = 2, so ist es für

$$\text{As}_2\text{O}_3 = \frac{198}{108} = 1.$$

$$\text{HgS} = \frac{232}{77,33} = 3.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{PCl}_5 = \frac{208,5}{52,125} \\ \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{53,5}{13,375} \end{array} \right\} = 4.$$

Atomvolumen der festen Elemente. — Vergleicht man Eisen und Kupfer, so verhalten sich ihre

$$\text{Atg.} = 56 : 63,4 = 1 : 1,132$$

$$\text{V. G.} = 7,8 : 8,8 = 1 : 1,128.$$

Ihre At. Vol. sind also

$$\text{Fe} = \frac{56}{7,8} = 7,2 ; \text{Cu} = \frac{63,4}{8,8} = 7,2.$$

Oder Zink und Platin:

$$\text{Atg.} = 65 : 198 = 1 : 3,05$$

$$\text{V. G.} = 7,0 : 21,5 = 1 : 3,07.$$

Ihre At. Vol. mithin

$$\text{Zn} = \frac{65}{7,0} = 9,28 ; \text{Pt} = \frac{198}{21,5} = 9,21.$$

Oder Silber und Gold:

$$\text{Atg.} = 108 : 196 = 1 : 1,81$$

$$\text{V. G.} = 10,5 : 19,33 = 1 : 1,84.$$

Ihre At. Vol. also

$$\text{Ag} = \frac{108}{10,5} = 10,3 ; \text{Au} = \frac{196}{19,33} = 10,1.$$

Diese nahen Uebereinstimmungen sind nicht zufällig. Berechnet man die At. Vol. der festen Elemente, so erhält man Zahlen, welche zwischen 4 und 45 liegen, und man bemerkt, dass es unter ihnen Gruppen von solchen giebt, deren At. Vol. gleich (d. h. nahe gleich) sind, bei welchen sich also die Atg. wie die V. G. verhalten.

Mit Fe und Cu stimmen Mn, Ni, Co, Cr, U nahe überein (At. Vol. = 7).

Mit Ag und Au stimmen Al, Mo und W überein.

Es scheint, dass die At. Vol. von Elementen, welche isomorph sind, gleich (oder vielleicht auch proportional) sind.

Molekularvolumen von Verbindungen. — Auch bei flüssigen und festen Verbindungen zeigen sich deutliche Beziehungen zwischen dem Mol. G. und dem V. G., von denen die wichtigsten hier kurz anzugeben sind.

Die Mol. Vol. von Verbindungen der nämlichen Elemente sind gleich oder stehen in einfachen Verhältnissen zu einander. Als Beleg für diesen Satz dienen folgende:

	Mol. G.	V. G.	Mol. Vol.
SnO	134	6,2	21,6 = 1
SnO ²	150	6,9	21,8 1
PbO	223	9,2	24,2 = 1
PbO ²	239	9,4	25,4 1
Cu ² O	142,8	5,75	24,8 = 2
CuO	79,4	6,4	12,4 1
HgCl	235,5	7,14	33,5 = 2
HgCl ²	271	5,42	50,0 3
Fe ³ O ⁴	232	5,1	45,5 = 3
Fe ² O ³	160	5,25	30,5 2
FeS	88	4,8	18,3 = 3
FeS ²	120	5,1	23,5 4
SnS	150	4,97	30,2 = 3
SnS ²	182	4,41	41,2 4

Sind die Mol. Vol. zweier solcher Verbindungen gleich, so verhalten sich ihre Mol. G. wie ihre V. G. (SnO und SnO^2 , PbO und PbO^2 u. s. w.).

Die Voraussetzung, dass die höhere Oxydations-Schwefelungs- oder Chlorstufe ein geringeres V. G. haben müsse, trifft nicht immer ein, so dass der grosse Unterschied in den V. G. eines Metalls und des Sauerstoffs (Chlors, Schwefels) ganz ohne Einfluss auf die Raumerfüllung der Verbindungen ist.

Analoge Verbindungen oder solche von gleicher Constitution haben gleiche (oder nahe gleiche) Mol. Volume. — Auch hier mögen nur wenige Beispiele als Beleg dafür dienen.

	Mol. G.	V. G.	Mol. Vol.
MgO	40	3,67	10,9 (Periklas)
CuO	79,4	6,4	12,4
NiO	74	5,74	12,9
ZnO	81	5,67	14,3
CdO	128	8,1	15,8
AlO^3	102,6	4,0	25,6 (Korund)
CdO^3	152	5,1	30,0
FeO^3	160	5,25	30,5 (Eisenglanz)
TiO^2	80	4,25	18,8 (Rutil)
SnO^2	150	6,9	21,8 (Zinnstein)
Ag^2S	248	7,3	34 (Silberglanz)
PbS	239	7,5	32 (Bleiglanz)
As^2S^3	246	3,46	71 (Auripigment)
Sb^2S^3	340	4,6	73 (Antimonglanz)
Bi^2S^3	512	7,0	73 (Wismuthglanz)
K^2SO^4	174	2,66	73
K^2CrO^4	194	2,7	72
BaSO^4	233	4,5	51,8 (Schwerspath)
SrSO^4	184	3,6	51,1 (Cölestin)
PbSO^4	303	6,17	49,1 (Bleivitriol)

BaCO ³	197	4,3	45,8 (Witherit).
PbCO ³	267	6,46	41,3 (Weissbleierz).
SrCO ³	148	3,6	41,1 (Strontianit).
CaCO ³	100	2,9	34,5 (Aragonit).
CaCO ³	100	2,72	36,8 (Kalkspath).
MnCO ³	115	3,59	32,0 (Manganspath).
FeCO ³	116	3,83	30,3 (Eisenspath).
MgCO ³	84	3,0	28,0 (Magnesitspath).
ZnCO ³	125	4,44	28,1. (Zinkspath).

Da die einzelnen Gruppen isomorphe Verbindungen enthalten, so steht auch hier, wie bei den Elementen, die Gleichheit der Form in Beziehung zu derjenigen der Mol. Volume, und gleich wie jene keine absolute ist, so auch diese, ja es zeigt sich sogar ein noch näherer Zusammensetzung hinsichtlich des Mol. Vol. und den Differenzen der Krystallform: z. B. in der letzten Gruppe, bei den rhomboedriscen Carbonaten, nimmt das Mol. Vol. ab in dem Masse, wie die Hauptaxe ab- oder der Endkantenwinkel des Rhomboeders zunimmt.

Das Mol. Vol. von Verbindungen, im Vergleich zu den At. Vol. der Bestandtheile. — Bei der Verbindung von Gasen findet in den meisten Fällen eine Verdichtung statt. Auch bei der Bildung fester Verbindungen scheint dies der Fall zu sein, wie aus einem Vergleich der einzelnen Atomvolume mit dem Mol. Vol. sich ergibt. So ist z. B. das Mol. V. von FeS² = $\frac{120}{5,1} = 23,5$, während das von Fe = 7,2, das von 2S = 2 · 16 = 32 ist, deren Summa 39,2 beträgt, so dass man auf eine Verdichtung = 39,2 : 23,5 oder etwa von 5 : 3 schliessen darf.

Aber bisweilen ist auch das Mol. Vol. der Verbindung gleich der Summe der At. V. der Bestandtheile. Z. B.

Pb = 18	Ag ² = 20,6
S = 16	S = 16
PbS = 34	Ag ² S = 36,6
gef. 32	gef. 34

Werthigkeit (Valenz) der Elementaratome.

Wenn eine Verbindung zweier Elemente $A + B$ durch ein drittes Element C zersetzt wird, so dass $A + C$ entsteht und B frei wird, so findet der Ersatz von B durch C in einem ganz bestimmten und unveränderlichen Gewichtsverhältniss statt, welches man als das der Aequivalente bezeichnet. Die Aequivalente sind also durch Versuche festgestellte Grössen.

Sobald aber für jedes einzelne Element ein bestimmtes Atomgewicht angenommen ist, so zeigt sich, dass die Begriffe Aequivalent und Atomgewicht nicht immer dieselben sind.

Fluor, Chlor, Brom, Jod sind aequivalent in dem Verhältniss von $19 : 35,5 : 80 : 127$; diese Zahlen sind zugleich die Atg., die genannten Elemente sind also zu je einem At. aequivalent.

Wasserstoff, Natrium, Kalium, Silber sind aequivalent in dem Verhältniss von $1 : 23 : 39 : 108$, mithin gleichfalls zu je 1 Atom.

1 Th. Sauerstoff tritt an die Stelle von 2 Th. Schwefel; die Atg. beider, die Zahlen 16 und 32, sagen, dass 1 At. O aequivalent sei 1 At. S.

Wenn aber Sauerstoff an die Stelle von Chlor tritt, oder umgekehrt, so geschieht dies in dem Verhältniss von 8 Th. Sauerstoff und $35,5$ Th. Chlor, d. h. von $16 : 71$. Also ist 1 At. Sauerstoff aequivalent zwei At. Chlor. Und was für den Sauerstoff, gilt auch für den Schwefel, und wie Chlor, so verhalten sich auch Brom, Jod, Fluor.

Eisen, Kupfer, Blei sind aequivalent in dem Verhältniss von $56 : 63,4 : 207$, und da dies die Atg. ($H = 1$) sind, so sind auch sie zu je 1 At. aequivalent.

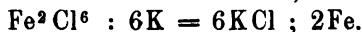
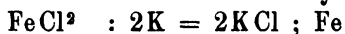
Allein 56 Th. Eisen oder $63,4$ Th. Kupfer reduciren 216 Th. Silber, d. h. 1 At. Fe oder Cu ist aequivalent zwei At. Silber. Und wie Fe und Cu, so verhalten sich Pb, Zn, Mg, Ca u. s. w., und da Ag aeq. K, Na, H, so ist auch 1 At. Fe (Cu, Pb, Zn, Mg, Ca) aequivalent zwei At. K oder Na oder zwei At. Wasserstoff.

Es ist bekannt, dass nur solche Körper einander vertreten, welche eine gewisse Aehnlichkeit (denselben elektro-chemischen Charakter) haben. Die Aequivalenz lässt sich daher

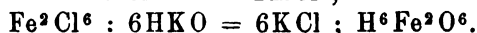
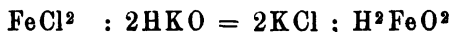
nur unter ihnen feststellen. Die Aeq. der stark elektronegativen Elemente (Cl, Br, J, Fl, O, S) unter sich sind leicht zu ermitteln; ebenso die der stark elektropositiven (H, K, Ag, Fe, Cu). Man kann daher nicht von aequivalenten Mengen Sauerstoff und Wasserstoff oder von solchen des Chlors und des Eisens sprechen. Dennoch ist hier eine Verknüpfung durch Wasserstoff und Chlor gegeben, insofern beide, obwohl elektrochemisch verschieden, doch für einander eintreten, wie dies z. B. bei der Wirkung des Chlors auf organische Verbindungen der Fall ist. Da 1 Th. H durch 35,5 Cler setzt wird, also 1 At. H aequivalent 1 At. Cl ist, so schliesst man, dass 2H aequivalent seien einem At. O, aber ebenso wohl einem At. Fe, Cu, Pb u. s. w.; oder dass 1 At. O oder S aequivalent sei 1 At. dieser Elemente.

Dagegen ist das Aeq. mancher Elemente, z. B. von Stickstoff, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, Bor u. s. w. nicht zu ermitteln, weil sie bei der Zersetzung ihrer Verbindungen sich nicht abscheiden, d. h. nicht durch eines der elektronegativen Elemente (O, Cl) oder eines der elektropositiven (H, K) ersetzt werden.

Wenn sich zwei Elemente in mehr als einem Verhältniss verbinden, und solche Verbindungen durch ein drittes Element zersetzt werden, so sind dazu sehr verschiedene Mengen dieses letzteren erforderlich. So z. B. Eisenchlorür und Eisenchlorid durch Kalium oder durch Kaliumhydroxyd.



Und



Bei der Zersetzung des Chlorürs treten $2\text{K} = 78$ Th. an die Stelle von $\text{Fe} = 56$ Th. Es ist also Fe aequivalent 2K .

Bei derjenigen des Chlorids aber treten 6K an die Stelle von 2Fe . Mithin ersetzt 1 At. Kalium (39 Th.)

im ersten Fall 28 Th. Eisen

im zweiten „ 18½ „ „

Oder 1 At. Eisen (56 Th.) wird ersetzt

im ersten Fall durch 78 Th. Kalium

im zweiten „ „ 117 „ „

Das Eisen hat zwei Aequivalente für das Kalium und umgekehrt.

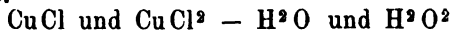
Wie Kalium verhalten sich natürlich auch die übrigen demselben aequivalenten elektropositiven Körper, also auch der Wasserstoff, denn



Man sieht hieraus, dass die Eigenschaft gewisser Elemente, mehr als ein Aequivalent zu haben, eine Folge des Gesetzes der vielfachen Verbindungsverhältnisse (S. 8) ist. Alle diejenigen Elemente, welche sich nur in einem Verhältniss mit einander verbinden (1 At. mit 1 At.) haben auch nur ein Aequivalent. Dies sind Chlor, Brom, Jod, Fluor einerseits als elektronegative, und Wasserstoff, Kalium, Natrium, Silber als elektropositive Elemente. Die Grösse der Anziehung, welche ein solches Atom auf eines der anderen ausübt, nennt man eine Verwandtschaftseinheit (V. E.), und die Elemente selbst oder ihre Atome heissen einwerthige (S. 17). Ihnen gegenüber müssen alle anderen Elemente mehrwerthige sein. Findet sich nun, dass 1 At. Sauerstoff oder 1 At. Schwefel aequivalent ist 2 At. Chlor, oder dass 1 At. Eisen (Kupfer, Blei, Calcium etc.) aequivalent ist 2 At. Silber, so sind alle diese Elemente zweiwerthig, und man denkt sich, dass ihr Atom gleichsam zwei Stellen (V. E.) habe, an welchen sich zwei einwerthige Atome anlegen können.

Hiernach ist die Werthigkeit die auf eine Einheit bezogene Aequivalentgrösse der Elementaratome.

Aber nur die Werthigkeit der einwerthigen ist constant*), die der zweiwerthigen nicht. Denn diese verbinden sich gemäss dem Gesetz der vielfachen Proportionen unter einander und mit einwerthigen in mehr als einem Verhältniss. Wir kennen z. B.



In CuCl ist Cu aequivalent Ag, also einwerthig, in H²O², BaO² und PbO² ist O einwerthig, oder Ba und Pb müssten vierwerthig sei.

Jede Verbindung zweier Elemente, in welcher die V. E.

*) Einige Ausnahmen kommen vor: ClJ³, Ag²Cl; KJ².

beider gleich sind, heisst eine gesättigte Verbindung. Die Verbindungen der einwerthigen sind also gesättigt. Sie nehmen in der That weder von dem einen noch von dem anderen Element etwas auf. Ganz anders ist es bei den übrigen Verbindungen. So haben wir z. B.

Cl^2O	MnO
Cl^2O^3	Mn^2O^3
Cl^2O^4	MnO^2
Cl^2O^5	MnO^3
Cl^2O^7	Mn^2O^7 .

Hier findet der Begriff Sättigung überhaupt keine Anwendung in dem eben gebrauchten Sinn, keine solche Verbindung ist der Art, dass sie nicht von dem einen oder anderen Element noch eine gewisse Menge aufnehmen könnte, und nur die niedrigsten Oxydationsstufen sind solche, die, dem früheren zufolge, auf beiden Seiten gleichwerthig erscheinen.

Im Sinne der Aequivalenz würde die Werthigkeit des Sauerstoffs und des Mangans eine sehr verschiedene sein, wenn die des Chlors = 1 wäre.

Von der grossen Mehrzahl der Chemiker wird aber die Werthigkeit auch nicht streng in diesem Sinn aufgefasst. Man nennt ein Element oder eine Atomgruppe (ein zusammengesetztes Radikal) ein- oder zweiwerthig, wenn dieselben an Stelle von 1 At. H oder Cl, oder an Stelle von 2 At. derselben (oder von 1 At. O) treten können — und dann legt man den Begriff der Aequivalenz zum Grunde — aber eben so oft und noch öfter ist Werthigkeit nichts weiter als ein anderer Ausdruck für das Dalton'sche Gesetz, wobei die Werthigkeit des einen Elements als gegeben und als constant betrachtet wird. Wasserstoff wird stets als einwerthig, Sauerstoff wird immer als zweiwerthig angenommen.

Also ist das Chlor in seinen fünf Oxyden 1-, 3-, 4-, 5- und 7werthig; das Mangan ist 2-, 3-, 4-, 6- und 7werthig u. s. w.

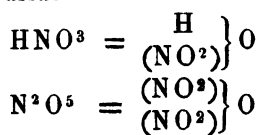
Der Stickstoff ist in N^2O , NO , N^2O^3 , NO^2 , N^2O^5 1-, 2-, 3-, 4 und 5werthig.

Der Kohlenstoff ist in CO und CO^2 2- und 4werthig.

Wir nennen diejenigen Elemente elektronegative, welche mit Wasserstoff Verbindungen eingehen; also F, O, aber auch Cl, Br, J, S, N, P, As, C, Si. Und ebenso nennen wir elektropositiv diejenigen, die mit Sauerstoff sich leicht verbinden, also H, K, Na, Ag, aber auch Cl, Br und die übrigen obengenannten. Während F und O nach unseren Erfahrungen stets elektronegativ, H, K, Na, Ag stets elektropositiv sind, bilden Elemente wie Cl, S, N, P, C u. s. w. sowohl Wasserstoff- wie Sauerstoffverbindungen, sie haben also einen doppelten elektrochemischen Charakter. Die Zahl der Wasserstoffverbindungen ist beschränkter als die der Sauerstoffverbindungen, nur der Kohlenstoff macht eine Ausnahme. Oft kennt man nur eine Wasserstoffverbindung (HCl , H^2S , H^3P , H^4Si) und dann hat das betreffende elektronegative Element nur eine Werthigkeit, während es als elektropositives, in seinen Sauerstoffverbindungen, eine verschiedene Werthigkeit besitzt.

Wenn aber die Werthigkeit nichts weiter ausdrücken sollte, als die Fähigkeit eines Elements, sich mit einem oder n At. Wasserstoff oder Sauerstoff zu verbinden, so wäre sie bloß ein Ausdruck für das Daltonsche Gesetz und deshalb unnöthig. Indessen ist dies doch nicht der Fall. Wenn eine niedere Oxydationsstufe sich in die höhere verwandelt, so muss sie eine Anziehung für den Sauerstoff haben, welche der höheren fehlt. In letzterer ist das Radikal mit Sauerstoff gesättigt. Es ist daher die Vorstellung entstanden, dass die niedere Stufe sich gegen den Sauerstoff so verhält, wie in ihr selbst das Radikal zum Sauerstoff, dass die höhere Stufe die niedere als solche — als ein zusammengesetztes Radikal — einschliesse. Wenn es nun gelingt, diese niedere Stufe auch in andere Verbindungen einzuführen, so gewinnt die Idee von ihrer Existenz in der höheren Stufe sehr an Wahrscheinlichkeit.

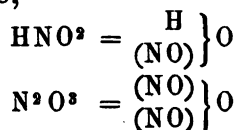
Die Vorstellung von der Constitution der Salpetersäure und ihres Anhydrids



soll ausdrücken, dass darin NO^2 (im freien Zustande N^2O^4 = Stickstoffdioxyd) präexistire, und zwar als einwerthiges Radikal, d. h. dass der Stickstoff fünfwerthig sei. Die Existenz von NO^2 als eines solchen Radikals ist durch die Nitroverbindungen verbürgt. Es ist äquivalent einem At. H oder Cl.

Wäre NO^2 eine gesättigte Verbindung, so müsste das Stickstoffatom derselben vierwerthig sein.

In der salpetrigen Säure und ihrem Anhydrid denkt man sich das Radikal NO ,



Die Einwerthigkeit dieser Gruppe setzt aber voraus, dass das Stickstoffatom in ihr dreierwerthig sei, während NO als gesättigte Verbindung ein zweierwerthiges Stickstoffatom enthalten müsste.

Wenn nun auch in N^2O das Stickstoffatom einwerthig angenommen wird, so haben wir doch das Stickstoffatom in seinen Sauerstoffverbindungen nicht als 1-, 2-, 3-, 4- und 5werthig, sondern nur als 1-, 3- und 5werthig anzunehmen.

Wenn Ammoniak NH^3 1 At. Wasserstoff verliert, so wird es zu dem einwerthigen NH^2 , Amid, allein auch wenn es 1 At. H aufnimmt, wird es zu dem einwerthigen NH^4 , Ammonium.

Das elektronegative Stickstoffatom ist daher ebenfalls dreierwerthig und fünfwerthig. Hier ist NH^3 die gesättigte Verbindung, welche durch Verlust wie durch Aufnahme von Wasserstoff zu Radikalen wird.

Ein At. Kohlenstoff nimmt höchstens 4 At. Wasserstoff auf; die Verbindung CH^4 (Grubengas) ist in Bezug auf den Wasserstoff gesättigt. CH^3 aber (Methyl) ist ein einwerthiges, CH^2 ein zweierwerthiges Radikal (S. 239). Es wird daher der Kohlenstoff als vierwerthig betrachtet. Auch das elektropositive Kohlenstoffatom hat diese Werthigkeit, insofern CO ein zweierwerthiges Radikal ist, welches sich mit O zu Kohlensäureanhydrid, mit 2Cl zu Chlorkohlendioxyd verbindet.

Ebenso lassen sich SnO und SnCl^2 , PtO und PtCl^2 als

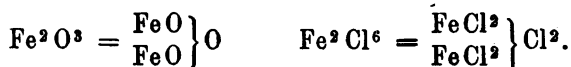
zweiwerthige Radikale betrachten, welche durch Aufnahme von O oder 2Cl in gesättigte Verbindungen übergehen, so dass auch Sn und Pt vierwerthige Elemente sind.

Dagegen lassen die Oxydationsstufen der stärker elektropositiven Elemente eine solche Betrachtung nicht zu. Niemand würde in PbO, BaO ungesättigte, in PbO², BaO² gesättigte Verbindungen in dem Sinn erblicken, dass jene ersteren als Radikale betrachtet werden dürften. In den so sehr stabilen Verbindungen RO ist das Radikal als zweiwerthig anzunehmen und in den Sauerstoff leicht abgebenden RO² könnte man sich vorstellen, dass die beiden Sauerstoffatome auch unter sich zusammenhängen, so dass jedes mit nur einer V. E. an das zweiwerthige R gebunden wäre.

Dieselbe Idee könnte man auf Körper wie Cu²O, Hg²O übertragen, in welchen entweder die Metallatome einwerthig und ungebunden, oder zweiwerthig und unter einander verbunden enthalten sind. Letzteres würde nicht nothwendig den Schluss bedingen, dass das Mol. ihrer Chlorüre Cu²Cl², Hg²Cl² sei.

Die meisten Schwierigkeiten für eine Werthigkeitsbestimmung eines Elements entstehen in den Fällen, wo dasselbe zu mehr als 1 At. in das Molekül von Verbindungen eingeht. FeO und FeCl² gehen leicht in Fe²O³ und Fe²Cl⁶ über.

Man könnte danach versucht sein, jene als ungesättigte Verbindungen, wie SnO und SnCl² zu betrachten, und sich vorstellen



Sie wären dann einwerthig, das Eisenatom also dreiwerthig.

Beim Mangan haben wir analog zusammengesetzte Verbindungen, allein gerade umgekehrt sind MnO, MnCl² und alle Manganoxydulsalze sehr beständig, Mn²O³ reducirt sich leicht, Mn²Cl⁶ ist höchst unbeständig, und Manganoxydsalze werden mit Leichtigkeit zu Oxydulsalzen.

Deshalb hat man angenommen, das Eisenatom und das Manganatom seien zweiwerthig in dem Oxydul und Chlorür, vierwerthig aber in dem Oxyd und Chlorid, jedoch seien die beiden Atome an einander gebunden, und daher sechs-
werthig, also



Aus dem Angeführten ergibt sich, dass der Werthigkeitsbegriff, so weit er nicht mit dem der Aequivalenz zusammenfällt, nur ein Ausdruck dafür ist, dass ein elementares Atom oder eine Atomgruppe sich mit einem oder n At. Wasserstoff (Chlor) oder Sauerstoff verbindet.

Deshalb ist die den Elementen (in den Tabellen S. 22 u. 23) beigelegte Werthigkeit diejenige, welche sie vorzugsweise zeigen, die elektronegativen gegenüber dem Wasserstoff, die elektropositiven gegenüber dem Sauerstoff, welche beide als beständig ein- und zweiwerthig vorausgesetzt sind.

Constitution der Verbindungen.

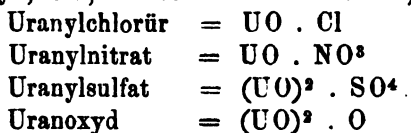
Ueber die Lagerung der Atome in den Melekülen ist auf dem Wege der Erfahrung nichts auszumachen; und doch sind wir gezwungen, eine ganz bestimmte Stellung der Atome, d. h. eine ganz bestimmte Constitution für eine jede Verbindung uns zu denken, denn lediglich Verbindungen aus je einem At. sind in dieser Beziehung von der Speculation ausgeschlossen. Aus dem Verhalten eines Körpers gegen andere sucht man Schlüsse auf seine Constitution zu ziehen, und hält dafür, dass Körper von ähnlichem Verhalten auch ähnlich constituiert seien. Hierbei ist es massgebend, dass ein einwerthiges Atom nur mit einem einwerthigen, ein mehrwerthiges aber unmittelbar mit mehreren At. zusammenhängen könne. Da sich nun gezeigt hat, dass gewisse Atomgruppen eines Mol. bei Zersetzungen entweder bleiben oder in neue Verbindungen übergeführt werden, jedenfalls aber beständiger sind, als das Ganze, so hat man mit Recht ihre Präexistenz behauptet, und so die Lehre von den zusammengesetzten Radikalen geschaffen, mit welcher die Hypothesen über die Constitution aufs innigste zusammenhängen.

Was von der Constitution der unorganischen Verbindungen zu sagen ist, bezieht sich fast ausschliesslich auf die Säuren, Basen und Salze (s. den folgenden Abschnitt). Dagegen ist die ungemein grosse Zahl der organischen Verbindungen

dungen, unter welchen die Fälle gleicher elementarer Zusammensetzung bei verschiedener Reaktion und verschiedenen physikalischen Eigenschaften, d. h. die Fälle von Isomerie immer zahlreicher bekannt werden, vorzugsweise dasjenige Gebiet, auf welchem sich die Speculationen über die Lagerungsweise der Atome und der Atomgruppen bewegen. (Vgl. S. 239.)

Jede Veränderung, welche die zu einem Mol. vereinigten Atome erfahren können, ist entweder ein Austreten oder ein Hinzutreten oder ein Austausch von Atomen.

Wenn ein Oxyd sich höher oxydirt, ein Chlorür sich in ein Chlorid verwandelt u. s. w., so liegt die Vorstellung nahe, dass die niedere Oxydations- oder Chlorstufe, weil sie als ungesättigt mit einer bestimmten Werthigkeit auftritt, als Radikal in der höheren fortbestehe. Eine solche Ansicht lässt sich in vielen Fällen vertheidigen, aber nur in einzelnen ist ihre Nothwendigkeit evident. So zwingt uns die Zusammensetzung der Uranoxydsalze, dieselben als das einwerthige Radikal, Uranyl, UO , enthaltend zu betrachten, so dass



geschrieben werden. Im freien Zustande aber ist $\text{UO} = \text{Uranoxydul}$, und UCl^2 das entsprechende Chlorür.

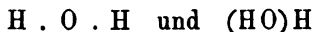
Ebenso ist beim Vanadin ein Vanadyl VO oder V^2O^2 angenommen, und man könnte nach Analogie auch Thonerde $= \text{Al}^2\text{O}^2 \cdot \text{O}$, Eisenoxyd $= \text{Fe}^2\text{O}^2 \cdot \text{O}$ betrachten, obwohl die Thatsachen zu einer solchen Hypothese hier nicht zwingen.

Säuren. Basen. Salze.

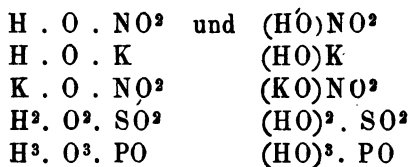
Die Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen finden, was die unorganischen betrifft, ihren Ausdruck in diesen drei wichtigsten Körperklassen.

Die Constitution der Oxyssäuren, Oxybasen und Oxysalze wird analog der des Wassers gedacht. Doch tritt in den jetzt herrschenden Anschauungen hier ein gewisser Unterschied hervor.

Wir denken uns im Wasser die beiden Wasserstoffatome in gleicher Funktion, jedes derselben von dem Sauerstoffatom angezogen. Manche Chemiker stellen sich aber vor, ein Wasserstoffatom sei zunächst mit dem Sauerstoffatom zu dem einwerthigen Radikal Hydroxyl HO verbunden, und an diesem hänge das zweite Wasserstoffatom. Den Unterschied beider Vorstellungen drücken die Formeln



aus. Danach ändert sich die Schreibweise der Formeln für die Säuren, Basen und Salze. Z. B.



u. s. w.

Von 44 unorganischen Säuren kennen wir nur 12 wirklich, d. h. in concreter Form. Die übrigen sind

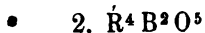
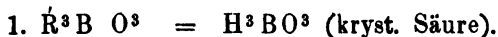
a) solche, die nur in Lösung bekannt sind, Z. B. HClO^3 , HBrO^3 , HMnO^4 , H^3PO^2 und sämtliche Polythionsäuren,

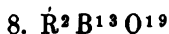
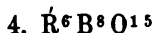
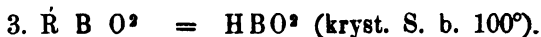
b) solche, aus deren Auflösungen nur feste, flüssige oder gasförmige Anhydride erhalten werden. Z. B. Cl^2O , Cl^2O^3 , N^2O^3 , As^2O^3 , SO^2 , CO^2 , CrO^3 etc.,

c) solche, die gleichfalls als Anhydride bekannt sind, als wirkliche Säuren aber ihrer Zusammensetzung nach zweifelhaft bleiben, wie z. B. B^2O^3 , SiO^2 , SnO^2 , Sb^2O^5 , Ta^2O^5 , MoO^3 , WO^3 etc.

Sobald von der betreffenden Säure ausschliesslich oder vorzugsweise eine Salzreihe bekannt ist, betrachtet man die hypothetische Säure als die entsprechende Wasserstoffverbindung, nimmt daher HClO^3 , aber ebensowohl HClO , HNO^2 , H^2SO^3 , H^2CO^3 , H^2CrO^4 etc. an.

In der letzten Gruppe jedoch fällt dieses Kriterium fort, weil der Salzreihen mehrere oder viele sind. So kennt man z. B. folgende borsaure Salze:





Weder diese Salzreihen noch die Säure selbst geben Aufschluss, welches die wahre Borsäure sei. Bloss der Einfachheit wegen mag man HBO^2 wählen, d. h. die krystallisirte als $HBO^2 + aq$ betrachten.

Was die Kieselsäure betrifft, so sind die vorzüglichsten Sättigungsstufen:



Der Wassergehalt der lufttrocknen amorphen Kieselsäure ist ein ungemein schwankender, und geht von 16 bis 48 p. C., je nach der Zeit und der Beschaffenheit der Luft; über Schwefelsäure oder bei 100° vermindert er sich auf 6 bis 7 p. C., so dass man es hier gewiss nur mit lockeren Hydraten des Anhydrids zu thun hat. Unter den Silikaten sind die den Carbonaten entsprechenden $\dot{R}^2 Si O^3$ die häufigsten, daher als die normalen zu betrachten. Ihnen würde eine hypothetische Säure $H^2 Si O^3$ entsprechen.

Von der Zinnsäure sind wir trotz aller Untersuchungen noch unvollständig unterrichtet. Beide Modifikationen scheinen $H^2 Sn O^3 + aq$ zn sein, und das Wasser bei 140° zu verlieren. Auch die bekannten zinnsauren Salze entsprechen des Formel $\dot{R}^2 Sn O^3$.

Noch weniger klar sind die Verhältnisse bei der Antimonsäure. Salze von der Form $\dot{R} Sb O^3$ sind bekannt; es soll auch $\dot{R}^4 Sb^2 O^7$ geben, welche jedoch durch Wasser zersetzt

werden. Die freie Säure ist H^3SbO^4 , bei 175° getrocknet HSbO^3 ; letztere, die bei einer um 100° höheren T. in das Anhydrid übergeht, entspricht mithin den Salzen, und wenn sie die wahre Antimonsäure ist, so wäre die lufttrockne $\text{HSbO}^3 + \text{aq.}$ Es ist noch festzustellen, ob die Salze der aus dem Pentachlorid durch Wasser erhaltenen Säure, wie Fremy behauptet, den Pyrophosphaten entsprechende Salze liefert, und ob es also auch $\text{H}^4\text{Sb}^2\text{O}^7$ giebt.

Auch die Säuren von Tantal, Niob, Vanadin, Molybdän und Wolfram sind nicht bekannt; aus den zahlreichen Sättigungstufen ihrer Salze scheiden starke Säuren entweder die Anhydride oder saure Salze aus.

Im Gegensatz zu den Säuren sind die Basen fast ohne Ausnahme wohlbekannt. Die monohydrischen HRO zersetzen sich bei keiner Temperatur; HAgO ist gewiss ebenso leicht löslich wie sie, wird aber durch Wasser schon zersetzt, so dass man statt seiner Ag^2O erhält. Von den dihydrischen Basen theilt H^2BaO^2 das Verhalten der monohydrischen in der Hitze; die übrigen werden sämmtlich mehr oder minder leicht in Wasser und die Anhydride zersetzt, ja manche schon unter 100° (H^2CuO^2). Auch die hexahydrischen H^6RO^6 sind, besonders in krystallisirter Form, ziemlich beständig.

Neben ihnen existiren aber auch die Verbindungen H^2RO^4 , welche erst in starker Hitze zu Anhydriden werden. Sie sind gleichsam durch Verlust von 2 Mol. Wasser aus den Basen entstanden, oder wenn man will, als Verbindungen $\left. \begin{matrix} \text{H}^6\text{RO}^6 \\ 2\text{RO}^3 \end{matrix} \right\}$ zu betrachten.

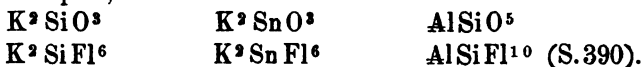
Salze. Lösliche Säuren und lösliche Basen neutralisiren sich gegenseitig, ebenso wird eine Säurelösung durch eine unlösliche Basis (oder deren Anhydrid), und umgekehrt, neutralisirt. In dem neuentstandenen Salz sind die entgegengesetzten Eigenschaften beider ausgeglichen, und so ist der Gegensatz und seine Vernichtung die Grundlage für die Begriffe: Säure, Basis, Salz. Und wenn die Unlöslichkeit in vielen Fällen die Erkennung des Gegensatzes und der Neutralität nicht zulässt, so sehen wir doch in der analogen chemischen Natur der beiden auf einander wirkenden Körper und

ihres Produkts einen Beweis, dass auch sie Säuren, Basen und Salze sind.

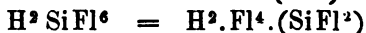
Nichtsdestoweniger haben die drei Begriffe keine scharfe Grenze.

Die Chloride (Bromide, Jodide) sind Salze mit einfachem Säureradikal (Haloidsalze). Allein je schwächer der elektrische Gegensatz zwischen dem Chlor und dem Radikal ist, desto mehr verliert sich der Salz-Charakter der Verbindung, und die Chloride entschieden elektronegativer Elemente (S, Se, Te—N, P, B—C, Si—Nb, ~~Ta~~, V—W, Mo) sind keine Salze, denn sie entstehen nicht aus der Einwirkung von HCl auf die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, welche selbst Säureanhydride sind. Wasser zersetzt im Gegentheil diese Chloride in HCl und die entsprechenden Säuren. Die Chlorverbindungen von minder elektronegativen Elementen; z. B. AsCl^3 , SbCl^3 , BiCl^3 , SnCl^4 , TiCl^4 , obwohl auch sie zum Theil von Wasser zersetzt werden, bilden sich doch nach Art der Salze, und geben mit anderen Chloriden Doppelsalze.

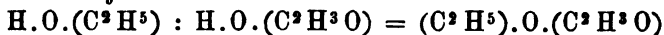
Gleichsam eine doppelte Rolle spielt das Fluor. Auf seine Verbindungen mit Elementen passt das oben von den Chloriden Gesagte; allein die aus der Verbindung von Fluoriden elektropositiver Elemente mit den Fluoriden von B, Si, Ti, Zr, Sn, oder die durch Sättigung von Bor- oder Kieselfluorwasserstoffsäure mit Basen entstehenden Salze sind keine Doppelsalze, sondern einfache, den entsprechenden Oxyosalzen öfters isomorphe; z. B.



Jene Säuren sind Fluorsäuren, deren Constitution analog derjenigen der Oxyssäuren zu denken ist. Z. B.



Wenn in dem Salz der Wasserstoff der Säure durch ein elektropositives Radikal ersetzt ist, so sind auch die zusammengesetzten Aether als Salze zu betrachten. Der Essigäther entsteht aus der Säure und aus Alkohol unter Wasserbildung ebenso wie jedes andere Salz mittelst einer Basis:



Alkohol

Essigsäure

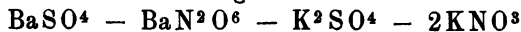
Essigs. Aethyl

Diese Körper zeigen gegen stärkere Basen dasselbe Verhalten wie Salze, und dennoch weichen sie in anderen Beziehungen ab (sie werden durch stärkere Säuren nicht nach Art von Salzen zersetzt; viele zersetzen sich mit Wasser). Sie verdanken aber ihr Entstehen Körpern, welche, wie die Alkohole, nicht geradezu Basen genannt werden dürfen, weil ihr Wasserstoff auch durch sehr elektropositive Elemente (K, Na) vertretbar ist, so dass sie gewissermassen den schwächeren Basen H^2ZnO^2 , H^2PbO^2 , H^6AlO^6 gleichen, welche sich gegen HKO wie Säuren verhalten, oder gleich den Säuren gewisser Anhydride, wie Sb^2O^3 , U^2O^3 , welche von starken Säuren in Salze verwandelt werden.

Eine und dieselbe Menge einer Säure erfordert zu ihrer Sättigung von den verschiedenen Basen sehr verschiedene Mengen; und umgekehrt. Diese verschiedenen Mengen Basis sind aber für alle Säuren, und die verschiedenen Mengen Säure für alle Basen proportional. 7 Th. HKO sind äquivalent 5 Th. HNaO, und 7 Th. H^2SO^4 sind äquivalent 9 Th. HNO^3 . Die relativen Mengen Säure und Basis, welche auf einander wirken, folgen demselben Gesetz, welches die Verbindungsgewichte der Elemente zeigen, ja das Gesetz der bestimmten Proportionen wurde von Wenzel und Richter bei der Salzbildung aufgefunden. Einer Auseinandersetzung bedarf es aber hier nicht, weil jede Salzbildung voraussetzt, dass die auf einander wirkenden Mengen von Säure und Basis gleichviel Wasserstoff enthalten. Solche Mengen sind Äquivalente von Säuren oder von Basen, so dass solche von gleicher Hydricität zu je einem Mol. äquivalent sind, dihydrische aber zwei Mol. von monohydrischen u. s. w.



sind äquivalente Mengen, und ebenso bezeichnet man die aus ihnen entstehenden Salzmenngen



als äquivalent.

Die Bildung der Salze aus Säuren und Basen ist das Resultat eines gegenseitigen Austausches, wobei Wasser entsteht. Danach kann eine bestimmte Säure nur eine Reihe von Salzen bilden (normale Salze). Ist die Säure in concre-

ter Form bekannt, so ist auch die normale Salzreihe gegeben.

Wir wissen aber, dass die Wirkung der Säuren und Basen auch in andern Verhältnissen erfolgt, als in demjenigen, in welchem der aequivalente Ersatz des Wasserstoffs jener durch das metallische Radikal dieser vor sich geht. Solche Salze sind saure oder basische. Sie müssen als molekulare Verbindungen normaler Salze mit Säure oder Basis oder mit den Anhydriden derselben betrachtet werden.

Wenn also Chromsäure H^2CrO^4 ist, und analog der Schwefelsäure als $H^2.O^2.CrO^2$ betrachtet wird, so ist normales chromsaurer Kali $K^2.O^2.CrO^2$ und die drei sauren Salze sind Verbindungen desselben mit 1—2—3 Mol. $CrO^2.O$, gerade so wie drittel schwefelsaures Quecksilberoxyd aus 1 Mol. $HgSO^4$ und 2 Mol. HgO besteht.

Manche Chemiker nehmen an, dass auch solche Salze Einzelmoleküle bilden, und dass z. B. bei der Bildung saurer Salze dieser Art das hinzutretende Säureanhydrid von dem Säureradikal aufgenommen werde, z. B.

Zweifach chromsaurer Kali = $K^2.O^2.[(CrO^2)^2.O]$

Dreifach " " = $K^2.O^2.[(CrO^2)^3.O^2]$

Vierfach " " = $K^2.O^2.[(CrO^2)^4.O^3]$

Andere sehen in jedem sauren und basischen Salz den Repräsentanten einer besonderen Säure, wodurch die Zahl der letzteren fast ins Unendliche vermehrt würde. Sie nehmen also die Existenz von vier verschiedenen Chromsäuren an



Solche Annahmen sind ganz unnöthig.

Säuremodifikationen. Gewisse Anhydride geben zur Entetehung von zwei oder mehreren Säuren Anlass, welche sich in ihren Eigenschaften unterscheiden, und welche diese Verschiedenheit auch in ihren Salzen bewahren. Dies sind die Säuremodifikationen.

Die Zinnsäure und Metazinnsäure waren das erste Beispiel dieser Art. Bei den Säuren des Tellurs und des Vanadins, besonders des Wolframs, vor allen aber bei der Phosphorsäure sind sie bekannt, obwohl noch lange nicht vollständig aufgeklärt.

Die Zusammensetzung der beiden Zinnsäuren scheint dieselbe zu sein, ebenso die ihrer Salze. Aber hier wie bei der Antimonsäure bedürfen die Thatsachen noch einer sorgfältigen Revision.

Die Metawolframsäure ist entweder $H^2W^2O^7$ oder $H^2W^4O^{13}$. Ist Wolframsäure = H^2WO^4 , so entsteht jene gleichsam, indem aus 2 Mol. 1 Mol. Wasser, oder aus 4 Mol. 3 Mol. Wasser austreten. Allein ihre Salze bilden sich hauptsächlich dadurch, dass WO^3 in die Zusammensetzung wolframsaurer Salze eintritt, und unterscheiden sich von den vierfachsauren Salzen durch ihre Löslichkeit u. s. w.

Die Modifikationen der Phosphorsäure entstehen bekanntlich durch Erhitzen, wobei

$H^6P^2O^8$ in $H^4P^2O^7$ und in $H^2P^2O^6$ übergeht. Ihre Salze entstehen ebenso indem Phosphate HR^2PO^4 oder $H^2R^2PO^4$ in höherer Temperatur den Wasserstoff ganz oder theilweise in Form von Wasser verlieren. Pyro- und Metaphosphate bilden sich aber auch umgekehrt durch Erhitzen von Phosphaten mit Phosphorsäure. Das Wichtige ist, dass ihre Salze wesentliche Verschiedenheiten zeigen, physikalische wie chemische, allein ihre Kenntniss ist bis heute noch mangelhaft, denn jede dieser Modifikationen hat wieder ihre Submodifikationen, deren Salze in gewissen Eigenschaften oft sehr differiren.

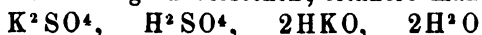
Ob es auch Basismodifikationen giebt, ist noch gar nicht ermittelt, obwohl das Austreten von Wasser aus polyhydri-schen Basen durch Erhitzen (z. B. H^2AlO^4 aus H^6AlO^6) eine Thatsache ist.

Elektrolyse von Verbindungen.

Der elektrische Strom spaltet Verbindungen, welche er zersetzt, stets in zwei Bestandtheile, welche an den Polen frei auftreten, und als elektropositiv und negativ bezeichnet werden. Die Quantität der zersetzten Körper steht im Verhältniss zur Stromstärke, und die chemische Wirksamkeit der Kette ist proportional ihrer magnetischen. Faraday's elektrolitisches Gesetz lautet: Die durch denselben Strom zer-

setzten Mengen verschiedener Verbindungen sind äquivalente; die Mengen der abgeschiedenen Körper sind dies mit hin gleichfalls.

Ein Strom, welcher 1 Mol. Wasser zersetzt, zersetzt 1 Aeq. eines Salzes, aber ausserdem noch ein Mol. Wasser. Um diese Erscheinung zu verstehen, erinnere man sich, dass



äquivalente Mengen sind. Bei der Elektrolyse einer Auflösung von schwefelsaurem Kali sammeln sich am positiven Pol Schwefelsäure und Sauerstoff, am negativen Kaliumhydroxyd und Wasserstoff. Früher nahm man eine gleichzeitige Elektrolyse des Wassers an. Das Faraday'sche Gesetz beweist aber, dass das Wasser der Salzlösung durch die sekundäre chemische Wirkung der an den Polen abgeschiedenen Bestandtheile des Salzes zersetzt wird. Diese Bestandtheile sind: am — Pol Kalium, am + Pol SO^4 ; ersteres liefert mit dem Wasser HKO und H, letzteres bildet mit Wasser H^2SO^4 und O.

Dass es sich so verhalte, ergibt sich, wenn eine concentrirte Auflösung des Salzes über Quecksilber gebracht, und letzteres zum — Pol gemacht wird; dann sammelt sich das Kalium in ihm, gleichwie ein Ammoniaksalz unter denselben Umständen Ammoniumamalgam liefert.

Die Elektrolyse der Salze unter Abscheidung des in ihnen enthaltenen Metalls betrachtet man als eine Hauptstütze für die jetzige Ansicht von ihrer Constitution (und der der Säuren).

Faraday's Gesetz ist eine nothwendige Folge der Chemischen Äquivalente und der Annahme von Molekülen.

Spekulationen über die Elementaratome.

Wir haben im Früheren gesehen (S. 363.) auf welche Art der relative Werth der Atomgewichte durch Versuche ermittelt, und durch welche Mittel ihr absoluter Werth, auf eine Einheit bezogen, festgestellt wird.

Im J. 1815 behauptete Prout, alle Atomgewichte seien ganze Vielfache von dem des Wasserstoffs, und Th. Thomson machte 1825 eine Reihe von Atg.-Bestimmungen bekannt,

welche diese Annahme zu bestätigen schienen. Vom theoretischen Standpunkte ist Prout's Hypothese sehr wichtig, denn sie könnte zu der Idee führen, die sogenannten Elemente seien Condensationszustände eines einzigen Grundstoffs, sie würde also die Vorstellung von der ursprünglichen Einheit der Materie unterstützen. Berzelius aber bewies, dass gewisse Atg. unmöglich ganze Vielfache vom Wasserstoff sein können (z. B. Chlor) und auch Turner und Penny erkannten die Ungenauigkeit von Thomsons Bestimmungen. Dagegen suchte Dumas in einer 1857 erschienenen Arbeit zu zeigen, dass die verdoppelten Atg. der Elemente Wasserstoffmultipla seien, forderte aber Hinsicht's mancher neuer Bestimmungen eine mehrseitige, nicht unbegründete Kritik heraus.

Die letzte und sorgfältigste Untersuchung über die Grösse der auf empirischem Wege bestimmten Atg. der Elemente verdanken wir Stas*). Er suchte die Körper mit vieler Mühe rein zu erhalten, arbeitete mit weit grösseren Quantitäten und bediente sich gleichzeitig analytischer und synthetischer Methoden. Mit dem Glauben an Prout's Hypothese die Untersuchung beginnend, erhielt er in ihrem Verlauf für dasselbe Element abweichende Werthe, je nach der Natur der benutzten Verbindung und der Methode. Bald entsprachen die Atg. der Hypothese von Prout, z. B. die von Na, Ag, Ca, Pb, wenn sie als Funktionen des Atg. von C bestimmt wurden, bald waren sie unvereinbar mit derselben, z. B. wenn Ag aus den Atg. von Cl und N, Pb aus denen von N und S hergeleitet wurden. Stas gelangte schliesslich zu dem Ausspruch, Prout's Hypothese sei eine durch das Experiment widerlegte Illusion.

Gewissen Einwürfen Marignac's durch neue Versuche be-
gegnet, hat Stas gezeigt, dass das Verhältniss der Bestandtheile in einer Verbindung keinen Schwankungen, selbst nicht innerhalb der engsten Grenzen, unterliegt, dass das Gesetz der Aequivalente mithin mathematisch genau ist.

Beispielsweise mögen die Atg. einiger wichtigen Elemente, wie sie Stas gefunden hat, hier stehen:

*) *Récherches sur les rapports réciproques des poids atomiques.* Bruxelles 1860.

O = 16	H = 1
H = 1,0025	O = 15,960
N = 14,044	14,009
Cl = 35,457	35,368
Br = 79,952	79,750
J = 126,850	126,533
K = 39,137	39,040
Na = 23,043	22,980
Li = 7,022	7,004
Ag = 107,930	107,660.

Für die Anwendung, d. h. für chemische Rechnungen, lassen sich nichts destoweniger sehr viele Atg. als Vielfache vom Wasserstoff, d. h. als ganze Zahlen betrachten, weil die Differenzen so gering sind, dass sie bei Analysen in den gewöhnlichen Fällen weit hinter den Fehlern der Arbeit zurückbleiben. Z. B.

Na = 23,043	23	22,98	} Na
NaCl = 0,3936	0,3931	0,3929	
Na ² SO ⁴ = 0,3244	0,3239	0,3238	

(wenn Cl = 35,5, S = 32). Auf 1 Grm. dieser Salze beträgt mithin der Unterschied im berechneten Natriumgehalt höchstens 0,6 — 0,7 eines Milligramms.

Dass aber die Atg. von Cl, Cu und einigen anderen Elementen nicht zu ganzen Zahlen abgerundet werden dürfen, ist einleuchtend. (S. die Tafel S. 22 und 23.)

Gegenseitige Beziehungen der Atomgewichte. — Ob zwei Elemente dasselbe Atg. haben können, wie dies bei Mo und Ce (92) der Fall zu sein scheint, ist nicht entschieden; es wird hinsichtlich Nickel und Kobalt von Einigen geläugnet, von Anderen behauptet, wie sich aus den betreffenden Bestimmungen ergibt.

Ni		Co	
58	Schneider		
	Sommaruga		
	Lee		
58,66	Russell (zuletzt)	58,68	Russell (zuletzt)
58,7	Marignac	58,74	Ders. (früher)
58,738	Russell (früher)	58,80	Marignac
		59	Dumas
			Lee
		60	Schneider

Ebenso ungewiss ist es, ob Pt, Jr und Os, und ob Pd, Ru, Rh gleiche Atg. haben.

Dagegen ist eine Proportionalität mancher Atg. unter Annahme der bekannten Werthe nicht zu verkennen:

O = 16	Ca = 40	Fe 56	Mo 92
S 32	Br 80	Cd 112	W 184
Li = 7	C = 12		
N 14	Mg 24		
Si 28	Ti 48		
	Di 96		

Vielleicht gehören hierher auch Co : Sn : Th ; Cu : J ; Cr : Ru ; Nb : Ta .

Im Verhältniss 1 : 3 stehen

Be = 9,33	O = 16	Ca 40
Si 28	Ti 48	U 120

Und 2 : 3

O = 16	Br = 80	S = 32
Mg 24	U 120	Ti 48

Schon vor langer Zeit machte L. Gmelin darauf aufmerksam, dass die Atg. von Elementen, welche als Glieder einer Gruppe gleichsam in der Mitte zwischen zwei anderen stehen, auch die arithmetischen Mittel (genau oder annähernd) der letzteren sind. Z. B.

Cl = 35,5	S = 32	Li = 7	Ca = 40
Br 80 (81,25)	Se 79 (80)	Na 23	Sr 88 (88,5)
J 127	Te 128	K 39	Ba 137

insofern

$$\frac{35,5 + 127}{2} = 81,25; \quad \frac{7 + 39}{2} = 23 \text{ u. s. w.}$$

Ueberhaupt kehrt das Fortschreiten nach 2 . 8 oder 3 . 8 mehrfach wieder:

Li	Na	K	—	C	Si			
7	23	39		12	28			
Mg	Ca	Sr	Ba	—	O	S	Se	Te
24	40	88	137		16	32	79	128

Mendelejeff hat neuerlich*) diese Beziehungen in umfassender Weise zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, und zu zeigen gesucht, dass die Eigenschaften der Elemente überhaupt in bestimmter Abhängigkeit von

*) Ann. Chem. Pharm. Supplbd. 8.

ihren Atg. stehen, und dass diese Beziehungen die Form einer periodischen Funktion haben (das periodische Gesetz). Er ordnet die Elemente demgemäss in 12 Reihen und 8 Gruppen, und giebt die beifolgende Tabelle*), in welcher ? vor dem Symbol andeutet, dass die Stellung, nach der Zahl, dass das Atg. unsicher sei.

Wir gehen nicht in Einzelheiten ein, um jene Beziehungen klar zu machen, und beschränken uns darauf, die zweite und dritte Reihe hervorzuheben, in welchen sich, bei arithmetischer Progression der Atg., der Charakter der Elemente mit der Zunahme jener in beiden Reihen gleichartig ändert, so dass analog sind: Li = Na, Be = Mg, B = Al, C = Si, N = P, O = S, Fl = Cl.

Die Glieder der paaren Reihen, und ebenso die der unpaaren Reihen, haben unter sich mehr Analogie, als die der paaren und der unpaaren.

Die Glieder der paaren Reihen liefern keine flüchtigen Verbindungen mit Wasserstoff und mit organischen Radikalen. Die zweite Reihe jedoch hat einen besonderen Charakter,

*) Ein Theil dieser Beziehungen ist schon aus der Tabelle S. 22 u. 23 ersichtlich.

Reihe	I. Gruppe — R^2O	II. Gruppe — RO	III. Gruppe — R^2O^3	IV. Gruppe RH^4 RO^2
1	H = 1			
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28
4	K = 39	Ca = 40	. = 44	Ti = 48?
5	(Cu = 63)	Zn = 65	. = 68	. = 72
6	Rb = 85	Sr = 87	? Y = 88?	Zr = 90
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118
8	Cs = 133	Ba = 137	? Di = 138?	? Ce = 140?
9	(.)	.	.	.
10	.	.	? Er = 178?	? La = 180?
11) Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207
12	.	.	.	Th = 231

denn in ihr tritt jene Eigenschaft hervor. Allein dies scheint auch einen besonderen Grund zu haben, insofern die Differenz der Atg. ihrer Glieder und der entsprechenden der folgenden Reihe = 16 ist, diese Differenz sonst aber 24 bis 28 beträgt. Mendelejeff nennt ihre Glieder typische Elemente.

Wir können nicht umhin, die Folgerungen anzuführen, welche der Genannte aus dem periodischen Gesetz ableitet.

1. Für die Systematik der Elemente. Die Stellung jedes Elements R in seiner Reihe und Gruppe wird bestimmt durch seine Nachbarn X und Y in jener, und durch zwei Elemente in dieser, nämlich R' mit nächstkleinerem, und R'' mit nächstgrösserem Atg. M. nennt das Verhältniss der Elemente X:R:Y und das von R':R:R'' ihre Atom-analogie, und glaubt, dass sich die Eigenschaften von R aus den bekannten von X und Y, von R' und R'' vorausbestimmen lassen.

2. Zur Bestimmung der Atg. wenig untersuchter Elemente. Demgemäss hat M. mehrere Atg. verändert, d. h. erhöht, nämlich

$$\text{In} = 1,5. \quad 75,33 = 113^*)$$

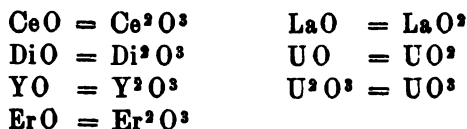
$$\text{Ce} = 1,5. \quad 93,33 = 140$$

*) Dies ist inzwischen auch durch Bunsen geschehen (S. 23 u. 175).

V. Gruppe RH ³ R ² O ⁵	VI. Gruppe RH ² RO ³	VII. Gruppe RH R ² O ⁷	VIII. Gruppe — RO ⁴
N = 14	O = 16	Fl = 19	
P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe=56; Co, Ni=59? Cu=63
As = 75	Se = 78	Br = 80	Ru } =104; Pd=106; Ag=108 Rh }
Nb = 94	Mo = 96	. = 100	
Sb = 122	Te = 125?	J = 127	
.	.	.	.
Ta = 182	W = 184	.	Os = 195? Pt = 198? Ir = 197 Au = 199?
Bi = 208	.	.	.
.	Ur = 240	.	.

$$\begin{aligned} \text{Di} &= 1,5 \cdot 92 = 138 \\ \text{La} &= 2 \cdot 90 = 180 \\ \text{Y} &= 1,5 \cdot 58,66 = 88 \\ \text{Er} &= 1,5 \cdot 118,66 = 178 \\ \text{U} &= 2 \cdot 120 = 240 \end{aligned}$$

so dass:

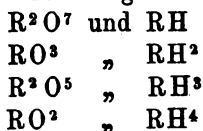


Es ist hier nicht der Ort, die Gründe für und wider diese Aenderungen anzuführen.

Auch für die Correction mancher Atg. hält M. das periodische Gesetz für geeignet, und nimmt z. B. Te = 125 (bisher 128) an, weil es grösser als Sb und kleiner als J sein müsse.

3. Zur Bestimmung der Eigenschaften noch unentdeckter Elemente. Die durch Punkte bezeichneten Stellen in der Tafel deuten die Möglichkeit der Existenz solcher Elemente an. Beispielsweise sei das hypothetische Element, dessen Atg. = 72 wäre, gewählt. Mendelejeff sucht zu zeigen, wie die Atomanalogie desselben mit Si und Sn, mit Ti und Zr (Nb) im Voraus seine Eigenschaften und die seiner Verbindungen im Allgemeinen vorausbestimmen lässt; er vermuthet seine Existenz in den natürlichen Verbindungen des Ti, Zr oder Nb, und hält es für möglich, dass höhere Atg.-Bestimmungen von Ti auf seine Rechnung kommen.

4. Zur Begründung unserer Kenntnisse der Verbindungsformen, welchen das Prinzip der Substitution, das Grenzprinzip und das periodische Festigkeit verleihen. M. macht hierbei darauf aufmerksam, dass, da 1 Elementaratom höchstens 8 Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente bindet, die höchsten Verbindungsstufen



bei demselben Element sich finden, für RO^4 aber keine Was-

serstoffverbindung vorhanden sei, und dasselbe für R^2O^3 gelte, weil RH^5 nicht existire. Die Fähigkeit der Elemente, sich mit Wasserstoff zu verbinden, nimmt in dem Masse ab, als die, mit Sauerstoff sich zu verbinden, zunimmt, und umgekehrt.









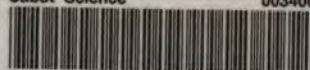
This book should be returned to
the Library on or before the last date
stamped below.

A fine of five cents a day is incurred
by retaining it beyond the specified
time.

Please return promptly.

~~NOV 20 1914~~
JUL DEC 20

Chem 3022.1.3
Grundriss der chemie gemass den r
Cabot Science 003406



3 2044 091 943 47